

**Elsődleges és másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek  
készítése és jellemzése**

**Akadémiai doktori értekezés**  
első rész

*Pálinkó István*

**2006**

## Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés, előzmények	3
2.	Másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége	6
2.1.	van der Waals kölcsönhatások és gyenge hidrogénhidak szerkezetépítő szerepe	6
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	6
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	11
	C-H...O hidrogénhidakkal összetartott rendszerek	13
	C-H...N hidrogénhidakkal összetartott rendszerek	23
	C-H...F hidrogénhidakkal összetartott rendszerek	30
	C-H...Cl <sup>-</sup> , C-H...Cl, C-H...Cl-C, C-H...Cl-E, O-H...Cl hidrogénhidakkal összetartott rendszerek	33
2.2.	Erős hidrogénhidak (O-H...O, O-H...N, N-H...O és N-H...N) szerkezetépítő szerepe kis szerves molekulák és szervetlen, illetve szerves-szervetlen összetett anyagok esetén	34
	Kis szerves molekulák	34
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	34
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	34
	Szervetlen és szerves-szervetlen összetett anyagok	43
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	43
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	44
3.	Elsődleges kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége	48
3.1.	Ionos, illetve erősen poláris kovalens kötésű összetett rendszerek	48
3.1.1	Réteges szerkezetű anyagok, illetve heteropolisavak szintézise, szerkezete, szerkezetmódosítása és aktivitása	48
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	48
	Rétegszilikátok és kitámasztott rétegszilikátok	48
	Réteges kettős hidroxidok, kitámasztott réteges kettős hidroxidok és heteropolisavak	53
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	56
	Szervetlen ionokkal kitámasztott rétegszilikátok	56
	Réteges kettős hidroxidok, heteropolisavak és kitámasztott réteges kettős hidroxidok	58
	Ioncserével készült összetett szerves-szervetlen anyagok: aminosavakkal kitámasztott rétegvegyületek	59
3.1.2.	Ionos kötéssel hordozóra rögzített komplexek készítése, jellemzése és tesztelése oxigéntranszfer reakciókban	61
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	61
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	61
3.1.3.	Mikro- és mezopórusos szilikátalapú összetett anyagok szintézise, szerkezete, szerkezetmódosítása és katalitikus aktivitása gyűrűs vegyületek átalakításaiban	63
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	63
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	65
	SiO <sub>2</sub> -alapú anyagok szintézise és jellemzése	65
	Mikro- és mezopórusos anyagok (zeolitok, MCM-41) szerkezetmódosítása	67

	Szubsztituált oxiránok, illetve tiirán átalakulásai mikro- és mezopórusos zeolitokon és zeolitszerű anyagokon	68
3.2.	Kovalens kötésű összetett rendszerek	76
3.2.1.	Kovalens kötéssel hordozóra rögzített komplexek készítése, jellemzése és tesztelése oxigéntranszfer reakciókban	76
	Bevezető háttérismeretek, előzmények	76
	Új tudományos eredmények és értelmezésük	77
4.	Összefoglalás	81
5.	Előállított vagy felhasznált anyagok, tanulmányozott reakciók és vizsgálati módszerek	85
5.1.	Másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége	85
5.1.1.	Felhasznált anyagok	85
5.1.2.	A szerkezetmeghatározáshoz/jellemzéshez felhasznált kísérleti és számítási kémiai módszerek	86
5.1.3.	Reakciók, a reakciók követésének módja, reaktorok	86
5.2.	Elsődleges kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége	86
5.2.1.	Felhasznált anyagok	86
5.2.2.	A szerkezetmeghatározáshoz/jellemzéshez felhasznált kísérleti és számítási kémiai módszerek	88
5.2.3.	Reakciók, a reakciók követésének módja, reaktorok	88
6.	Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények jegyzéke	90
7.	Irodalomjegyzék	98
8.	Köszönetnyilvánítás	103

## 1. Bevezetés, előzmények

Ismeretes, hogy a tudományok fejlődésének egyik jellegzetessége a differenciálódás. A kialakuló részterületek hatékony művelése egyre inkább egy-egy szűkebb kutatási területen jól képzett specialistákat igényel. Jól tettenérhető azonban a fejlődés másik jellemzője, az integrálódás is. Ennek során kialakulnak új tudományágak egy adott tudományterületen belül, a tudományos közvélemény által már elismert részterületek érintkezési pontjain, de létrejönnek eddig ismeretlen diszciplínák is a már önállóvá vált tudományok határterületein. Az elsőre példaként álljon a fizikai szerves kémia, amely a fizikai kémia és a szerves kémia határtudománya, a másodikra pedig jó példa az anyagtudomány, amely valahová a fizika és a kémia közé helyezhető.

Határterületen kutatni jó és érdekes. A problémák újszerűsége sokfajta módszer, megközelítési mód megismerésére ösztönzi a kutatót, és meg kell vallani, itt könnyebb találni eddig nem vagy csak hiányosan ismert jelenségeket is. Én is azok közé, a szerintem szerencsés emberek közé tartozom, akik ilyen határterületen dolgozhattak és dolgozhatnak.

Mielőtt a jelen értekezés témáját, az idevezető kutatásokat és azok előzményeit felvázolom, helyénvalónak gondolom megjegyezni, hogy jónéhány emberrel dolgoztam együtt, és az eredményeket ismertető közlemények az ő munkájukat is tükrözik. Ilyenformán a továbbiakban, legalábbis többnyire, a többes szám első személyben fogok írni. Egyes szám első személyt csak akkor használok, ha hangsúlyozottan a saját véleményemet fogalmazom meg.

A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén kezdtem foglalkozni organikus katalízissel, azaz egyfajta fizikai szerves kémiával. Alkilszubsztituált ciklopropánok átmenetifémek katalizálta gyűrűnyitási reakcióinak kinetikáját tanulmányoztam, és az eredményeket néhány közleményben [1-9] és egy kandidátusi értekezésben foglaltam össze [10]. Ez a kutatási irány, azaz az organikus katalízis, a későbbiekben is megmaradt, de a vizsgált modellek és katalizátorok típusa és száma bővült, ezzel együtt a jelenségek megközelítése is sokrétűbbé vált.

Ugyancsak az organikus katalízis témaköréből indulva kezdtem érdeklődni a pórusos anyagok iránt. Foglalkozni kezdtem kitámasztott rétegvegyületekkel, először kationos rétegszilikátokkal, majd anioncserélő kettős hidroxidokkal is. A kialakuló szerkezetek vizs-

gálatán túl, tanulmányoztam katalitikus felhasználási lehetőségeiket is.

A pórusos anyagok közé tartoznak a zeolitok, amelyek többnyire mikropórusos szerkezetűek, és más zeolitszerű anyagok is, amelyek között mezopórusokkal rendelkezők is találhatók. Mindkét anyagtípus szerkezete aránylag könnyen módosítható, valamint jónéhány képviselőjük bizonyította kiváló felhasználhatóságát sokféle kémiai reakció katalizátoraként. Kutatómunkám során én is foglalkoztam zeolitokkal és zeolitszerű anyagokkal, mind szerkeztük módosításával, mind katalitikus felhasználási lehetőségeikkel.

A Szerves Kémiai Tanszék egyetemi oktatójaként vezettem és vezetek laboratóriumi gyakorlatokat is. Az egyik gyakorlat anyaga  $\alpha$ -fenil-fahéjsav előállítása. A módosított Perkin-kondenzáció során két sztereoizomer keletkezik, amelyek egymástól könnyen és elegánsan elválaszthatók az oldat pH-jának megváltoztatásával. A sztereoizomerek elválasztása általában ennél sokkal problematikusabb, és ez az egyszerű és elegáns eljárás inspirált arra, hogy alaposabban foglalkozzam a fahéjsavak és származékaik tulajdonságaival. Egy angliai tanulmányutam során mélyebben megismerkedtem a hidrogénkötések fajtáival és szerepükkel, és gyorsan kiderült, hogy a fahéjsavszármazékok kiváló modelljei lehetnek ilyen irányú vizsgálódásoknak is.

Az utóbbi években érdekelni kezdett az enzimutánzó katalizátorok készítése és tulajdonságaik megismerése, azaz az enzimek funkcionális modellezése is. Fő kutatási iránynak a heterogenizált enzimutánzó rendszerek készítését és jellemzését választottam. Modelleztük oxigénátvivő enzimek aktív helyeit. Ezeket eleinte merev, pórusos hordozókon alakítottuk ki, mostanában a fehérjeváz modellezésével is próbálkoz(t)unk.

Első ránézésre e kutatási területek elég távol esnek egymástól. Az eddigiek során elért eredmények egy jelentős része (az értekezés alapjául ilyen közleményeket válogattam össze) azonban felfűzhető egy konzisztens gondolati láncra, ugyanis majdnem minden esetben különféle kölcsönhatásokkal rendezett/rendeződő rendszerek készítéséről, módosításáról és néhány tulajdonságuk (szerkezeti, reaktivitási) tanulmányozásáról van szó. Rendező erőként az elsődleges és másodlagos kölcsönhatások majdnem minden fajtája előfordul. Az értekezésben tárgyaltak vázát a rendezett rendszerek kölcsönhatás-fajták szerinti tárgyalása adja.

Természetesen az értekezés integráns része a csatolt közleménygyűjtemény. A dolgozatok tartalmazzák a kísérleti és elméleti munka részletekbe menő leírását, az adott

kutatási feladat előzményeinek eredeti közleményeket idéző bemutatását, az eredményeket és azok részletes magyarázatát is. Ilyenformán az értekezés első részében az irodalmi háttér, a kísérleti és elméleti eszközrendszer és az eredmények átfogó bemutatására törekszem. Igyekszem kiemelni az érdekes, újszerű és bizonyos mértékig általánosítható felismeréseket.

## 2. Másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége

### 2.1. van der Waals kölcsönhatások és gyenge hidrogénhidak szerkezetépítő szerepe

#### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

A molekulák szilárd, folyadék és gáz halmazállapotban többé-kevésbé rendezett szerkezeteket alkothatnak. A rendezettség mértéke általában szilárdfázisban a legnagyobb (ezen belül a kristályos szerkezetekben) és gáz halmazállapotban a legkisebb (ha egyáltalán van). A molekulahalmazokat másodlagos kötőerők tartják össze. Ezek általában gyengébbek (0–65 kJ/mol), mint a molekulákat alkotó atomok, ionos vegyületek esetén az ionok között ható erők (90–420 kJ/mol) [11]. A másodlagos kötőerők energetikai szempontból tovább oszthatók: < 8 kJ/mol kötési energia esetén van der Waals [11], ennél nagyobb kötési energia esetén pedig egyéb nemkovalens (hidrogén- [11-13], dihidrogén- [14], dihalogén- [15], dikalkogénhid [16] stb.) kölcsönhatásról beszélünk. Amint az látható, a másodlagos kötőerők általában gyengébbek, mint a kovalens kötés, de vannak kivételek: pl. ha a hidrogénhid-kötés (vagy hidrogénkötés – a továbbiakban mindkét megnevezést használni fogom) egyik komponense ionos, akkor a kötéserősség akár a 40–190 kJ/mol tartományba eshet, amely már erősen átfed a kovalens kötésre jellemző energiatartománnyal [11].

A Chemical Abstract elektronikus adatbázisában fellelhető közleményszám szerint, a nemkovalens kölcsönhatások közül a legfontosabb a hidrogénhid-kötés. Mivel az értekezés e részének tárgyát képező kísérleti és elméleti munkáink döntő többsége ezzel a kölcsönhatás-típussal foglalkozik, egy kisebb része pedig a van der Waals erőkkel összetartott rendszereket érinti, ezért a továbbiakban e kétfajta nemkovalens kölcsönhatás irodalmi hátterét fogom tárgyalni.

A van der Waals kölcsönhatások három típusát különböztetjük meg. A legerősebb (~8 kJ/mol) a dipól-dipól (Keesom-féle) kölcsönhatás, gyengébb a dipól-indukált dipól (~5 kJ/mol) és a leggyengébb (~2 kJ/mol) az indukált dipól-indukált dipól kölcsönhatás [17]. Az utóbbi kettőt Debye-féle, illetve diszperziós vagy London-féle kölcsönhatásnak is nevezzük. A van der Waals erők gyengék, nagy hatótávolságúak, jelenlétük fontos szerkezetalakító hatású, igen nagy szerepük van molekulakristályok létrehozásában [18],

például a London-erők teszik lehetővé a He cseppfolyósítását is.

A hidrogénhíd-kötés szerkezetalkító, esetenként szerkezetmeghatározó szerepének tárgyalását kezdjük a kötés definiálásával. Aakeröy és Seddon közleményének [11] második oldala ilyen definíciók felsorolását és kritikus értékelését tartalmazza. A szerzők megmutatják, hogy egyik definíció sem tökéletes, ők maguk sem tudnak ilyet adni, de a definíciókban mutatkozó ötletek együttese ad egy jól használható képet. Két definíciót mégis idemásolok (eredetiben), az egyiket történeti okokból [19], és azért, hogy megmutathassam, hogy milyen messze kerültünk ettől a definíciótól, a másikat [20] azért, mert ezt veszi át a szerkezeti összefüggésekkel foglalkozó egyik alapvető kézikönyv [21], azaz talán ez a legjobban használható meghatározás ma.

Pauling (1940) [19]

*It has been recognized in recent years that under certain conditions an atom of hydrogen is attracted by rather strong forces to two atoms, instead of only one, so that it may be considered to be acting as a bond between them. This is called hydrogen bond. It is now recognized that [...] the hydrogen bond is largely ionic in character, and is formed only between the most electronegative atoms. [...] Although the hydrogen bond is not a strong bond (its bond energy [...] being only about 5 kcal/mol), it has great significance in determining the properties of substances.*

Pimentel és McClellan (1960) [20]

*A hydrogen bond exists between a functional group A–H and an atom or group of atoms B in the same or different molecule when:*

- (a) there is evidence of bond formation (association or chelation),*
- (b) there is evidence that this new bond linking A–H and B specifically involves the hydrogen atom already bonded to A.*

Az "A" atomot a hidrogénkötésben résztvevő hidrogénatom donorjának, a "B" atomot a hidrogénatom akceptorjának nevezzük. Donorok a C, N, P, O, S, F, Cl, Br, és I, míg akceptorok a C=C, C≡C, arének, N, P, O, S, Se, F, Cl, Br és I atomok vagy atomcsoportok lehetnek.

Vegyük észre, hogy a Pauling-féle definícióhoz képest nagyon fontos változás az, hogy a szénatom szerepelhet donorként, és az olefin- és acetilénkötés, valamint az aromás rendszerek lehetnek akceptorok. Ha a kettőt kombináljuk, akkor kapjuk a CH... $\pi$  kölcsönhatásokat. A CH... $\pi$  kölcsönhatásokkal a továbbiakban nem foglalkozom, csak annyit kívánok megjegyezni, hogy egy, a tudományos közvélemény által teljes mértékben elfogadott kölcsönhatás-típusról van szó, amelyet alaposan tanulmányoztak/tanul-



mányoznak, és a kölcsönhatásról szóló könyv [22] megjelenéséig elért eredményeket kritikailag elemezték.

A manapság oktatott egyetemi tananyag fényében is meglepő lehet az a kijelentés, hogy a szénatom képes hidrogénhid-kötés donoratomjaként szerepelni, pedig a C-H...O, C-H...N, C-H...S, CH...Se, C-H...Cl és C-H...F kölcsönhatásokról már régóta bizonyították, hogy léteznek, hogy azok hidrogénhidak, és hogy fontos szerkezetépítő szerepük van főként szilárd-, de esetenként folyadékfázisban is. Sutor volt az első, aki először állította, hogy C-H...O kölcsönhatás létezik, és az hidrogénkötés [23, 24]. A két úttörő közlemény 1962-ben, illetve 1963-ban jelent meg. Több, mint két évtizednek kellett elteltie, hogy a megállapítást és annak kiterjesztését más akceptorokra (N, Cl), elsősorban Kennard [25], Leiserowitz [26], Desiraju [27-29], valamint Steiner [30] és kollégáik munkássága alapján, a tudományos közvélemény elfogadja. Ma már az is jól ismert, hogy a C-H...S [31], C-H...Se [32] és C-H...F [33, 34] hidrogénhid-kötések is léteznek, és fontos szerepük van a kristályszerkezetek kialakításában.

A C-H...X (ahol X lehet O, N, Cl, F, S, Se vagy  $\pi$ -rendszer) hidrogénhidak gyengék, a kötésenergiáik a 2–17 kJ/mol tartományba esnek [35]. Bár e hidrogénkötések pontos kötési energiája erősen függ a kapcsolódás környezetétől, azaz a kölcsönhatásban résztvevő molekulától, annyi elmondható, hogy a C-H...O és C-H...N hidrogénhidak az energiatartomány felső, a többiek, különösen a C-H...Se, C-H...F és a C-H... $\pi$  hidrogénhidak inkább az alsó részébe tartoznak. Az is látható, hogy a kötési energiatartomány alsó részén erős az átfedés a van der Waals kötések energiatartományával.

Természetesen az nem igaz, hogy hidrogénkötés feltétlenül kialakul, ha egy vagy több molekulában van C-H molekularészlet és O, N, Cl stb. akceptor. Ha valamilyen, például szterikus okok miatt nem kerülnek a csoportok egymáshoz kellően közel, akkor nem alakulhat ki hidrogénhidak kölcsönhatás. Világos, hogy szükség van olyan kritérium(ok)ra, amely(ek) teljesülése esetén azt mondhatjuk, hogy valóban hidrogénkötéssel állunk szemben. A teljesítendő követelmény(ek) megfogalmazhatók energetikai alapon – eddig csak így tárgyaltuk a hidrogénkötéseket –, csak az a baj, hogy az esetleg létrejövő ilyen kötések energiája igen nehezen mérhető. Számolni lehetne ugyan, de a kapott eredmények erősen függenek a módszertől és a számolt klaszter méretétől is [34,

35]. Jóval egyszerűbb, és könnyebben ellenőrizhető követelmények fogalmazhatók meg geometriai paraméterek segítségével. Lényegében a kristályszerkezetekből nyert geometriai adatokkal dolgoztak a C-H...X hidrogénhidak létét kétségbevonhatatlanul bizonyító kutatók is (Kennard, Leiserowitz, Desiraju, Steiner és munkatársaik [25-30]).

E munkák alapján **egy A-H...B kölcsönhatást hidrogénhíd-kötésnek tekintünk, ha (i) a nehézatomok (a donor és az akceptor) közötti távolság kisebb, mint a nehézatomok van der Waals sugarainak összege, és (ii) ha az A-H-B szög nagyobb, mint 90°.**

Az előbbi mondatot kiemeltem, mert az értekezés ebben a részében részletezett munkáink során ezt a két kritériumot használtuk mi is annak eldöntésére, hogy hidrogénkötéssel állunk-e szemben vagy nem.

A két kritérium egyike a nehézatomok közötti távolságot hasonlítja a nehézatomok van der Waals sugarainak összegéhez. A hidrogén semmilyen paramétere sem szerepel. Ennek oka az, hogy a nehézatomok pozíciója könnyen meghatározható valamilyen diffrakciós technikával, míg a hidrogénatomoké nem. A röntgendiffrakció "látja" a hidrogénatom elektronfelhőjét, míg a neutrondiffrakció az atommagot [36]. Egyik sem "látja" azonban az egész hidrogénatomot. A nehézatomok van der Waals sugaraival az a probléma, hogy az irodalomban többféle érték található ugyanarra az atomra. Kialakult azonban egy olyan közmegegyezés, amely szerint a Bondi által közölt van der Waals sugarakat [37] használja a kutatók döntő többsége a hidrogénkötések, és a feltehetőleg ilyen kötésekkel összetartott rendszerek vizsgálatakor. Mivel mi is így tettünk, ezért az 1. táblázatban közlöm azon nehézatomok Bondi-féle van der Waals rádiuszait, amelyeket kutatásaink során mi is használtunk.

**1. táblázat** Néhány atom van der Waals sugara pm-ben, Bondi szerint [37]

C	N	O	F	Cl
170	155	152	147	175

Érzékelhető, hogy a távolságkritérium nagyon szigorú. Meg is próbálták ezt enyhíteni [12, 38] azaz a hidrogénkötés és a van der Waals kölcsönhatás közötti határt "elmosni", messze nem minden jelentős e területen (is) ténykedő kutató örömeire. Cotton és munkatársai véleményét érdemes idézni e tárgyban [39]:

*It is clear that the field is getting muddier and muddier as the definition of a hydrogen bond is relaxed. What is not clear is why it is justified to continue to publish communications regarding this topic. We strongly disagree with newer and more relaxed definitions that do not distinguish between 'hydrogen bond' and what is nothing more than a classical van der Waals interaction.*

Meg kell azonban jegyezni, hogy ezzel a megállapítással vitába szálltak [12, 40]:

*The use of a van der Waals distance cutoff criterion for an interaction that is admittedly electrostatic character is without basis. Sensibly, it is not reasonable to expect that an interaction can be electrostatic (roughly  $r^{-1}$  dependence) until a certain distance then switch suddenly to a van der Waals contact (roughly  $r^{-6}$  dependence). It is more chemically intuitive to expect that the change between N-H...O and O-H...O contacts on one hand and C-H...O contacts on the other is a matter of gradually decreasing electrostatic character and increasing dispersive character. [12]*

A vita nyilván nem zárult le [41], a tanulság az lehet, hogy a hidrogénkötés és a van der Waals kölcsönhatás között az átmenet nem ugrásszerű, hanem folyamatos. Mindazonáltal kutatásaink során mi igyekeztünk magunkat a "kemény" távolságkritériumhoz tartani, azért, hogy csak olyan kölcsönhatást minősítsünk hidrogénhídnak, amely biztosan az.

A másik követelmény a hidrogénkötés térbeli irányítottságát fejezi ki. A távolságkritériummal szemben az, hogy az A-H-B szög  $90^\circ$ -nál nagyobb legyen [42], nagyon könnyen teljesíthető, gyenge térbeli irányítottságot megkövetelő kritérium. Így nyilvánvalóan a távolságkritérium teljesülése a fő szelekciós tényező akkor, amikor egy kötésről el kell dönteni, hogy az hidrogénkötés-e vagy sem.

Amint azt már említettem, geometriai paramétereket legegyszerűbben egykristályszerkezetekből lehet nyerni. Kisebb szerves molekulák egykristályainak röntgenszerkezetét a Cambridge Structural Database (CSD) gyűjti [43]. A kristályszerkezetek térítés ellenében hozzáférhetők, és különféle szoftverekkel (köztük a Cambridge Crystallographic Data Centre [CCDC] által kidolgozott és folyamatosan frissített programcsomaggal [44]) akár az egyedi kristályszerkezetek is vizsgálhatók, akár statisztikai elemzések is készíthetők. Az adatbázis sok esetben egy anyag különféle polimorfjainak egykristályszerkezetét is tartalmazza. A polimorfok igen eltérő szerkezetűek is lehetnek: ha hidrogénkötések a szerkezetmeghatározó erők, akkor a kötésrendszer is lényegesen eltérő lehet [35]. Nyilvánvalóan a hidrogénkötések vizsgálatának egyik alapforrása az adatbázisban összegyűjtött egykristályszerkezetek voltak régebben [25-30,

35, 38, 40, 42, 46], és azok mostanában is [12, 13, 34, 47-51].

Az eddigiekből talán látható, hogy hidrogénkötések vizsgálata leggyakrabban kristályszerkezetek tanulmányozásával folyt és folyik, az alkalmazott módszer pedig az egykristály röntgen- és/vagy neutrondiffrakció [52, 53], de hidrogénkötések előfordulására nincs fáziskorlát, és vizsgálatukra is jónéhány egyéb eszköz áll rendelkezésre. A diffrakciós módszerek közül az elektrondiffrakció ad geometriai adatokat gázfázisú kölcsönható, akár hidrogénkötés(ek)kel összetartott, molekulákról [54]. Az NMR spektroszkópia nagyon alkalmas mind szilárd- [55-59], mind folyadékfázisú [60, 61] aggregátumok vizsgálatára. A rezgési spektroszkópiák (Raman [62] és infravörös [54, 61, 63-65]) nagyon jól használhatók hidrogénhidakkal összetartott rendszerek tanulmányozására szilárd- [63, 64], folyadék- [61, 62] és gázfázisban [54] egyaránt. A rotációs spektrumok is hasznos információkat szolgáltatnak az adduktok geometriai adatairól [66, 67]. Az aggregátumok szerkezetéről különösen sok mindent megtudhatunk, ha a rendszert többfajta kísérleti módszerrel is megvizsgáljuk, például elektrongrejesztési (ESCA), szilárd NMR és röntgendiffrakciós módszerekkel egyaránt [68]. A vizsgálatok információtartalma még tovább nőhet, ha a kísérleti módszereket molekulamodelllezési számításokkal egészítjük ki [54-56, 59, 62, 67].

Az elméleti kémiai (molekulamodelllezési) számítások önmagukban is nyújthatnak értékes információkat, de figyelmet kell fordítani a modellezési módszer megválasztására. Kisméretű rendszerek esetén (intramolekuláris hidrogénhidak [69], kismolekulák dimerjeinek aggregációjának vizsgálata [34, 35, 70, 71]) minél magasabb szintű kvantumkémiai módszer alkalmazása tanácsos. Kiterjedtebb aggregátumok modellezésére elfogadhatók a szemiempirikus kvantumkémiai módszerek is [72, 73], nagy biomolekulák, biomolekulákból álló rendszerek modellezésére még ma is használnak, sőt fejlesztenek molekuláris mechanikai módszereket [74]. Persze a számítástechnikai háttér fejlődésével a magas elméleti szintű és így nagy gépkapacitás-igényű *ab initio* módszerek előbb-utóbb ki fogják szorítani a többi módszert ezekről a területekről is.

### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

A feltételezhetően hidrogénkötésekkel összetartott rendszerek vizsgálatára az esetek többségében infravörös spektroszkópiát, mint kísérleti módszert és molekulamodelllezést,

mint elméleti megközelítést alkalmaztunk. Egyazon vegyület IR spektrumát felvettük oldott állapotban különböző koncentrációknál és szilárdfázisban egyaránt, és a feltételezett hidrogénkötésekhez rendelhető sávok pozícióját összehasonlítottuk. Hidrogénkötés jelenlétét mutató jelnek vettük azt, ha a sávok a kisebb hullámszámok felé mozdultak el a leghígabb oldat IR spektrumában lévő sávhelyhez viszonyítva. Azért jártunk el így, mert X-H...Y hidrogénhíd esetén az X-H kötés megnyúlik, így az X-H nyújtórezgés az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el. Általában a sávintenzitás is megnő ilyenkor, és a sáv kiszélesedik. A vöröseltolódást általában a hidrogénkötés bizonyítékának tekintik, de meg kell jegyezni, hogy kimutattak olyan hidrogénhidas kölcsönhatásokat is, amelyek következtében az X-H nyújtórezgés a magasabb hullámszámok irányában tolódik el [75].

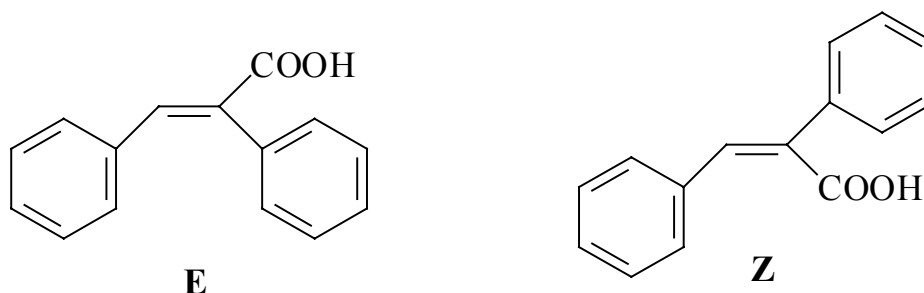
Molekulamodellezéshez általában a PM3 szemimpiरिकus módszert használtuk. A teljes geometriai optimalizálásnak alávetett modelleket úgy készítettük, hogy kísérleteink és/vagy irodalmi analógiák alapján meghatározott vagy valószínűsített hidrogénkötések mentén a molekulákat egymással térközelebbi helyzetbe hoztuk, majd megkerestük a legközelebbi energiaminimumot. Ezután alkalmaztuk a már említett távolság- és szögméritériumot (X-H...Y kölcsönhatás hidrogénhíd, ha az X-Y távolság nem nagyobb, mint X és Y van der Waals sugarainak összege, valamint az X-H-Y szög nagyobb mint  $90^\circ$ ). Az évek során fokozatosan erősödő számítógépes hardverháttér egyre nagyobb aggregátumok vizsgálatát tette lehetővé.

Meg kell jegyezni, hogy a szemimpiरिकus módszerek alkalmazhatósága hidrogénkötéses rendszerek vizsgálatára vita tárgyát képezi az irodalomban. Vannak, akik szerint minden esetben *ab initio* módszereket kell alkalmazni (például [76]), mások szerint a szemimpiरिकus módszerek is sok esetben kielégítőek mind energetikai [77, 78], mind geometriai [77] szempontból. A PM3 módszerrel pedig általában jobb eredményeket kaptak, mint az AM1 módszer alkalmazásával [79, 80]. Nyilván azzal egyet lehet érteni, hogy lehetőség szerint *ab initio* módszereket érdemes használni lehetőleg minél nagyobb rendszerekre, de a mérettel jelentősen (sokszor exponenciálisan) növekvő számítási igény ezt az óhajt – a hardverkorlát miatt – nem mindig teszi megvalósíthatóvá.

Az előbb tárgyaltakon kívül esetenként használtunk más kísérleti és számítási kémiai módszereket is. Ezekről a megfelelő helyen írni fogok.

### C-H...O hidrogénhidakkal összetartott rendszerek

A hidrogénhíd-kötések szerkezetalkító szerepének tanulmányozását  $\alpha$ -fenil-fahéjsav izomer (*E*- és *Z*-2,3-difenil-propénsav) modelleken kezdtük el (1. ábra).



**1. ábra** Az  $\alpha$ -fenilfahéjsav izomerek

A molekulák könnyen előállíthatók módosított Perkin-kondenzációval [81]. A termékelegy az *E*-izomerből mindig jóval többet tartalmaz, mint a *Z*-ből. Bennünket a *Z*-izomer azonban jobban izgatott, mert azt szinte egyáltalán nem vizsgálták szinte semmilyen szempontból sem. A szintéziskörülményeket változtatva sem tudtunk azonban nagyobb *Z*-izomerhányadot elérni (21%) mint a Fieser-elegy alkalmazása esetén (2 cm<sup>3</sup> benzaldehid, 2,5 g fenilecetsav, 2 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidrid, 2 cm<sup>3</sup> trietil-amin, 35 perces visszafolyatás – az elegy forrpointja kb. 150 °C) (*D1* – 3. táblázat). Ha Fieser-elegyben izomerizáltuk az *E*-izomert, akkor a *Z*-izomer részarányát meg tudtuk növelni (*E*:*Z* arány 55:45 – termikus izomerizáció; 61:39 – UV-fény hatására bekövetkező izomerizáció) (*D1*). Így már az izomereket preparatív el tudtuk választani. Az izomerizációs reakciók során tapasztaltakat azzal magyaráztuk, hogy szemiemprikus kvantumkémiai számításaink szerint (MNDO, AM1, PM3) a két izomer termodinamikai stabilitása között nincs lényeges különbség (*D1* – 2. táblázat), és az izomerizáció ideje alatt (160 óra a termikus, 30 óra az UV-fénnyel történő izomerizáció) a molekulák meg tudták "keresni" az abszolút minimumot. A Perkin-reakció körülményei között inkább a két izomer potenciális energia diagramjainak szerkezete határozta meg a termékeloszlást (az *E*-izomeré lapos, kevésbé struktúrált minimumokkal – szinte minden hely minimum; a *Z*-izomeré jól struktúrált szimmetrikusan elhelyezkedő lokális minimumokkal rendelkezik) (*D1* – 2. és 3. ábrák). Az izomerek kromatográfiás (GC-MS) szétválasztására is dolgoztunk ki módszert (*D2* – 2.-5. ábrák), és a tömegspektrometriás detektálás során kapott triviális és nemtriviális fragmenseket is azonosítottuk. Ez utóbbiakat később pontos tömegméréssel kombinált nagyfelbontású

tömegspektrometriás mérések alapján korrigáltuk (*D3 – 1. és 2. séma*). Vizsgáltuk a molekulák viselkedését különféle erősségű szupersavakban is ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$ ,  $\text{FSO}_2\text{OH}$ , mágikus sav  $\text{FSO}_2\text{OH}:\text{SbF}_5$ ). Alacsony hőmérsékletű  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiás mérésekkel és a spektrumok modellezésével megállapítottuk, hogy a karboniloxigén protonálódik mindkét izomernél (*D4 – 1. és 2. táblázat*), amelyet intramolekuláris elektrofil szubsztitúció követ a *Z*-izomer esetén mágikus savban (*D4 – 1. séma*).

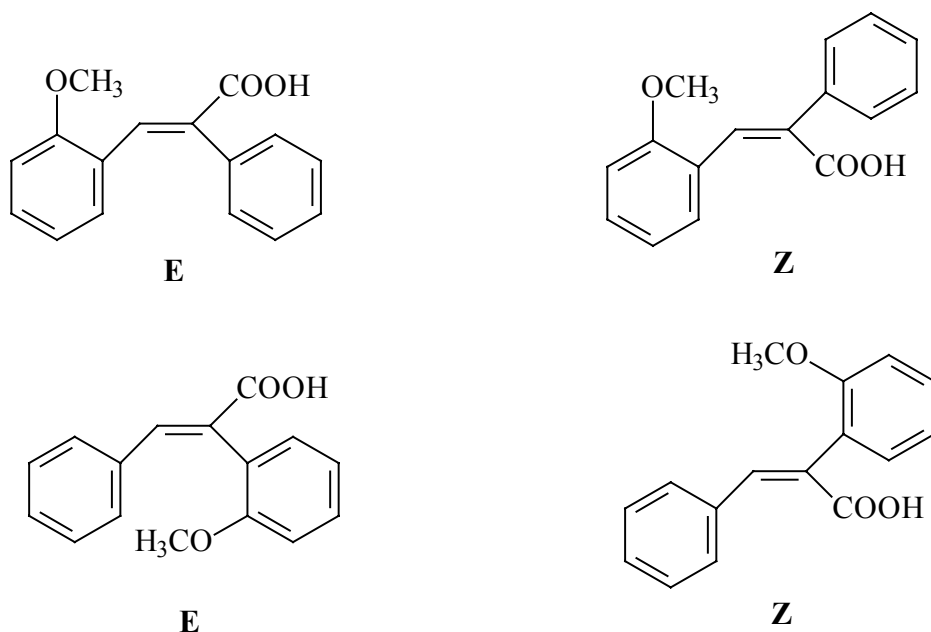
Oldatban semelyik izomer sem képez C-H...O intermolekuláris hidrogénhid-kötéssel összetartott aggregátumot (*D5, D6*). Természetesen a karboxilcsoportok között van hidrogénhid oldatban és szilárd állapotban egyaránt. Ezeket az O-H...O hidrogénhidas kölcsönhatásokat majd a későbbiekben tárgyalom.

Szilárdfázisban, infravörös spektroszkópiás mérésekkel (*D6 – 2. és 3. ábra*) detektálható hosszútávú rendezettség. Az alapegységként funkcionáló dimereket (aromás)C-H...(karbonil)O intermolekuláris hidrogénkötések tartják össze. Az olefines proton és a karbonilcsoport oxigénatomja közötti intermolekuláris hidrogénhidra utaló jelet nem találtunk. Ha a *Z*-izomert a Perkin-féle elegyből kicsapva vagy különféle oldószerekből (kloroform, dietil-éter, etanol) kristályosítva, vagy szublimációval állítjuk elő, akkor differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) mérések szerint a 335–375 K hőmérséklettartományban reverzibilis polimorf átalakulás észlelhető (*D7 – 2. ábra, 1. táblázat*). Ilyen átalakulást nem találtunk az *E*-izomer esetén, ami arra mutat, hogy amíg a *Z*-izomer többféle kristályszerkezetben létezhet, addig az *E*-izomer csak egyféleképpen kristályosodhat.

Az  $\alpha$ -fenilfahéjsav izomerek hidrogénhidas kölcsönhatásainak vizsgálata után érdemesnek látszott megnézni azt, hogy a CSD adatbázisban összegyűjtött fahéjsav-származékok kristályszerkezeteiben milyen típusú hidrogénhid-kötések fordulnak elő (*D8*). Azt találtuk, hogy savak esetén az alapegység mindig a két O-H...O hidrogénkötéssel összetartott dimer. A dimer egységek (aromás)C-H...O hidrogénhidakkal kapcsolódnak, ahol az akceptor vagy a karbonil-, vagy az alkoholos hidroxilcsoport oxigénje (*D8 – 1. táblázat*). Az olefines proton csak akkor lép C-H...O intermolekuláris hidrogénhidas kölcsönhatásba, ha a  $\beta$ -fenilcsoporton van oxigéntartalmú szubsztituens (például nitrocsoport). Észterek esetén nyilván nincs dimerizáció, de itt is van C-H...O hidrogénkötésekkel vezérelt hosszútávú rendezettség. A C-H egység szénatomja lehet

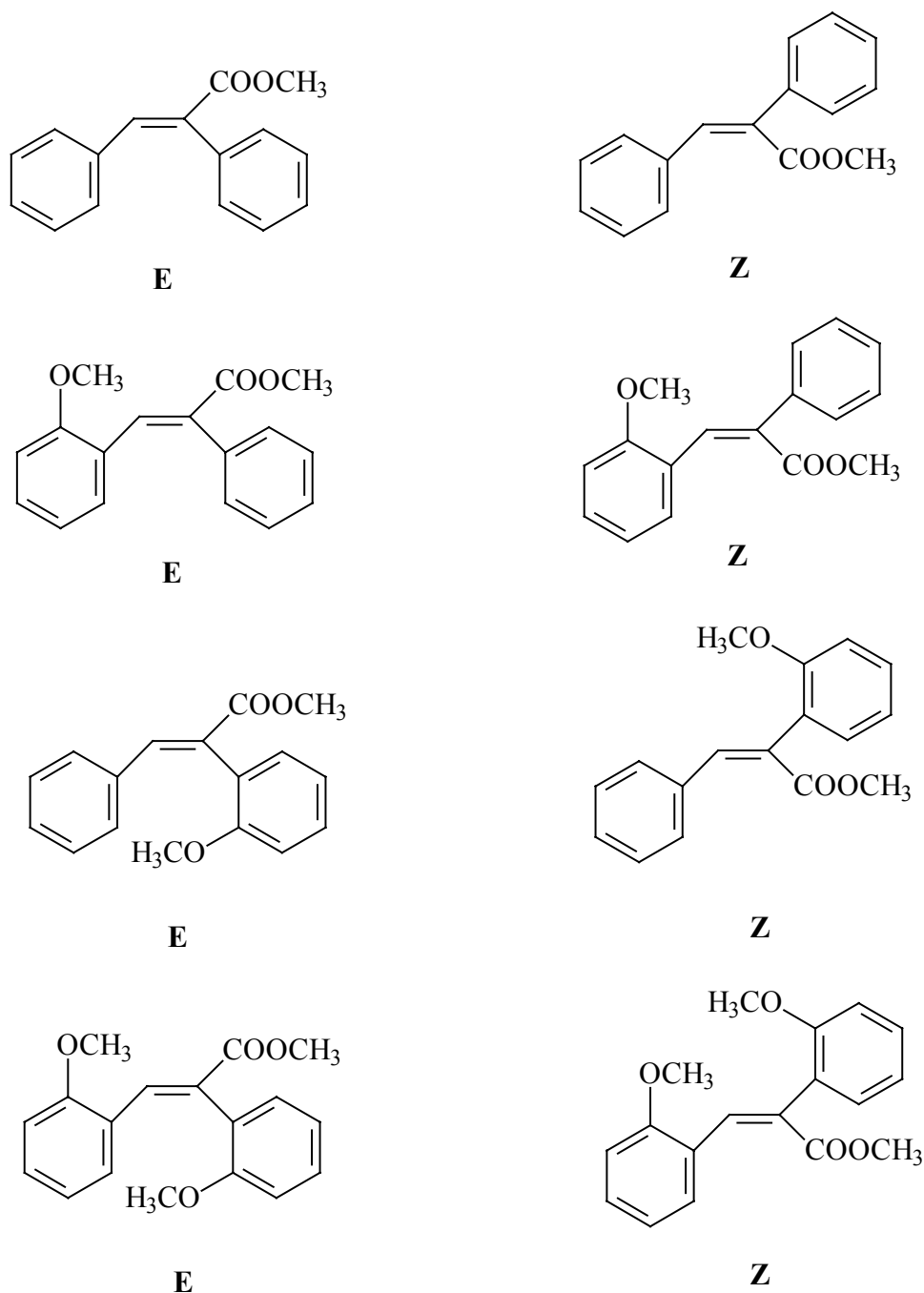
aromás, alkoholos és itt olefines is (*D8 – 1. táblázat*). Az  $\alpha$ -helyzetben nem szubsztituált fahéjsavakban (*E*-izomer) találtunk (olefines)C-H...O intramolekuláris hidrogénkötéseket is (*D8 – 2. táblázat*).

Ezen ismeretek birtokában érdemes volt keresni C-H...O hidrogénhidakat további, az adatbázisban nem megtalálható  $\alpha$ -fenilfahéjsav-származékokban. Várakozásaink szerint ezek a gyenge kölcsönhatások, az alapmolekulához hasonlóan, döntő szerepet fognak játszani a hosszútávú rendezettség kialakításában. A választott, és általunk szintetizált molekulák (*D9*, *D10*), az  $\alpha$ -fenilfahéjsav metilészterek, a metoxiszubsztituált  $\alpha$ -fenilfahéjsavak (2. ábra) és metilésztereik (3. ábra) voltak.



**2. ábra** A metoxiszubsztituált  $\alpha$ -fenilfahéjsav izomerek

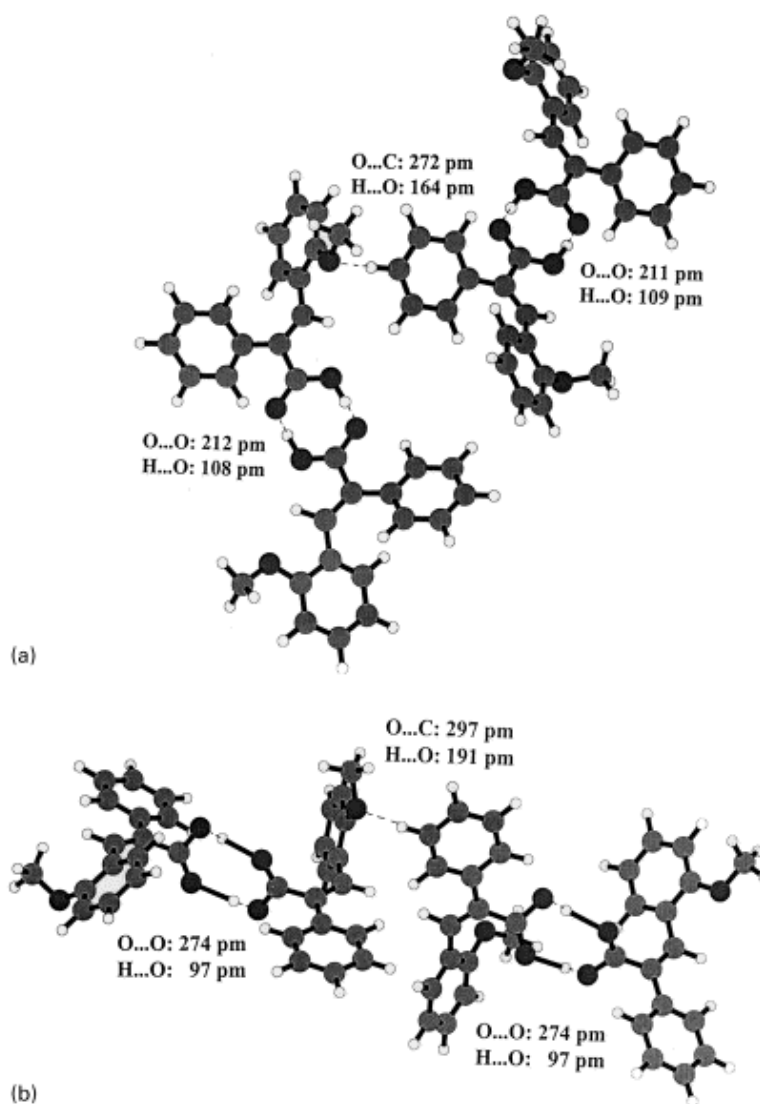




**3. ábra**  $\alpha$ -Fenilfahéjsav metilészter izomerek és metoxisubsztituált származékaik

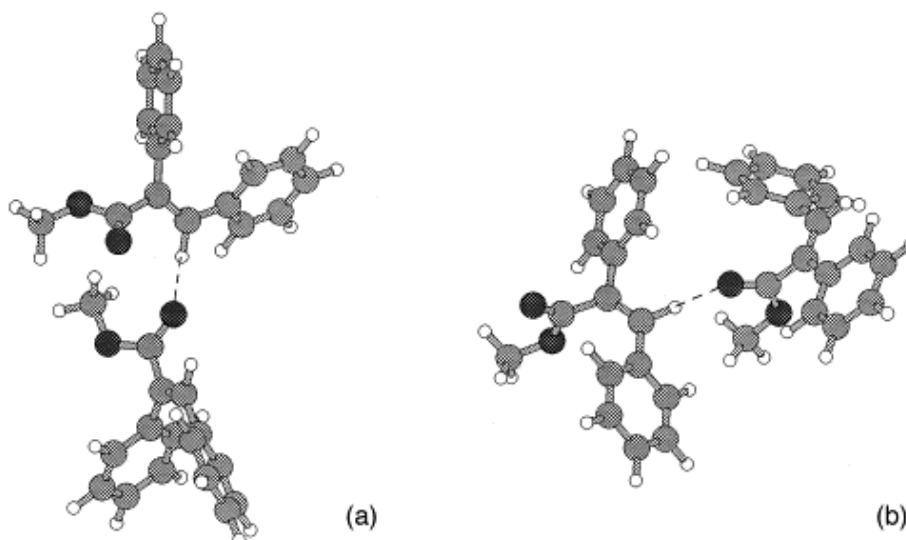
A savak közötti hidrogénhidas kölcsönhatásokat IR spektroszkópiás méréseken túl  $^{13}\text{C}$  NMR spektroszkópiával is vizsgáltuk (*DII*). A hidrogénhidas kölcsönhatásokra jellemző (közelítő) geometriai adatokat a PM3 módszerrel optimalizált, a kísérleti eredményeken alapuló modellekből nyertük. Az infravörös spektroszkópiai mérések szerint mindkét izomer esetén oldatban csak rövidtávú rendezettség van:  $\text{OH}\cdots\text{O}$  hidrogénkötésekkel összetartott savdimerek képződnek. Szilárdfázisban a dimer

alapegységeket C-H...O kötések tartják össze, de itt – a CDCl<sub>3</sub>-ban oldott és a kristályos sav infravörös és NMR spektroszkópiás összehasonlító vizsgálata szerint – akceptorként a metoxicsoport oxigénatomja szerepel (*D11* – 2. és 3. ábra, 1. táblázat), a donor pedig aromás szénatom. Molekulamodelllezési számításaink szerint a C-H...O kölcsönhatás hidrogénatomja *orto* vagy *para* helyzetű, de sohasem *meta*. Kísérleteink és számításaink szerint a hidrogénkötés szén donoratomja nem lehet az olefines szénatom. Az optimalizált modellek azt mutatják (4. ábra), hogy a kísérletekben jelzett kölcsönható helynél az (aromás)C...(metoxi)O távolság jóval kisebb, mint a Bondi-féle limit (322 pm), és a C-H-O szög is jóval nagyobb, mint 90°, azaz valóban hidrogénhídról beszélhetünk.



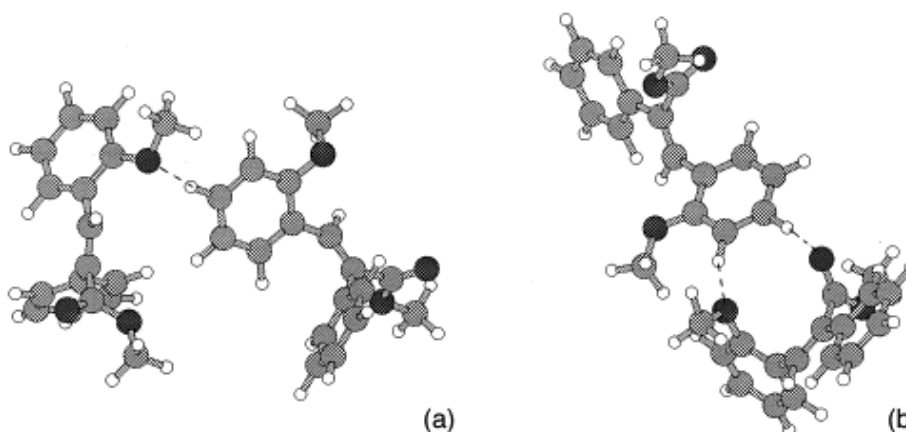
**4. ábra** Metoxiszubsztituált  $\alpha$ -fenilfahéjsav dimerek közötti hidrogénhidak [OH...O és (aromás)C...OCH<sub>3</sub>] PM3 számítások és IR mérések szerint: (a) *E*-izomer, (b) *Z*-izomer

Az észtereknél dimerképződés nincs. Az infravörös spektrumok összehasonlításából kiolvasható sáveltolódások (*D12 – 1.-3. táblázatok*) azt jelzik, hogy hosszútávú rendezettség kristályos állapotban van, és ez az észtereknél is C-H...O hidrogénkötéseknek köszönhető. Ebből a kölcsönhatásból azonban kétfajta van. Az egyiknél a donoratom olefines szén (ez a ritkább – 5. ábra), a másikonál pedig aromás szénatom (ez általános).



**5. ábra** Intermolekuláris (olefines)C-H...O hidrogénkötés  $\alpha$ -fenilfahéjsav metilészterekben PM3 számítások és IR mérések szerint: (a) *E*-izomer, (b) *Z*-izomer

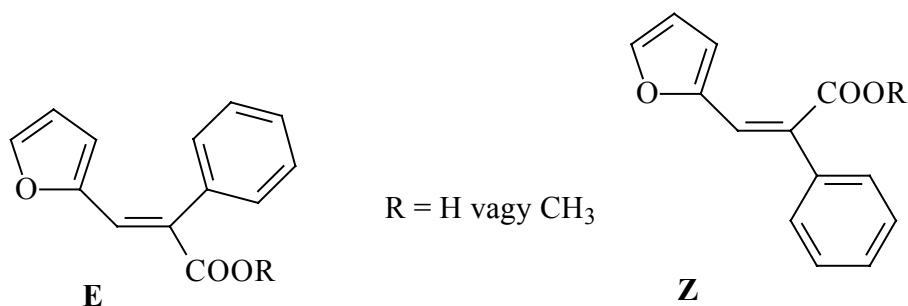
PM3 számítások szerint az (aromás)C-H...O hidrogénhidakban az akceptor általában a metoxicsoport oxigénatomja, de van rá példa, hogy a karbonilcsoport oxigénje is tölt be ilyen szerepet (6. ábra).



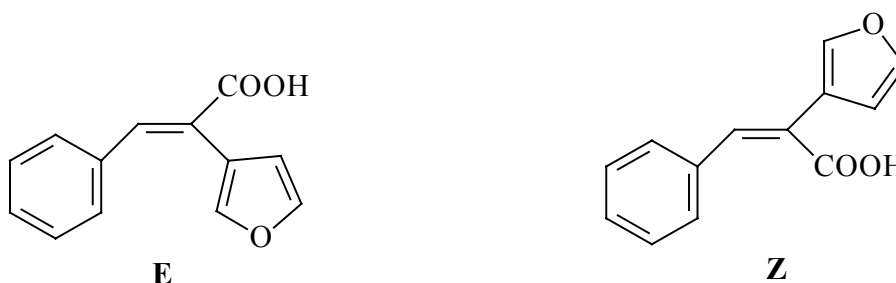
**6. ábra** Intermolekuláris (aromás)C-H...O hidrogénkötések metoxiszubsztituált  $\alpha$ -fenilfahéjsav metilészterekben PM3 számítások szerint: (a) *E*-izomer: akceptor a metoxicsoport oxigénatomja, (b) *Z*-izomer: akceptor a metoxicsoport és a karbonilcsoport oxigénatomjai

Az intermolekuláris C-H...O hidrogénkötések szerkezetformáló tulajdonságait

tovább tanulmányoztuk úgy, hogy az aromáscsoportokkal szubsztituált akrilsavak, illetve akrilsav metilészterek családján belül maradv a egyik fenilcsoportot furilcsoportra cseréltük. Az eddigiekben is alkalmazott kísérleti (infravörös spektroszkópia) és számítási kémiai eszközökkel (a kísérletek alapján felállított modellek geometriai optimalizálása a PM3 szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel) tanulmányoztuk az *E*-2-fenil-3(2'-furil)propénsav, illetve metilészter (7. ábra) sztereoizomert (*D13*). A *Z*-2-fenil-3(2'-furil)propénsav, illetve metilészter (7. ábra) és a 2(3'-furil)-3-fenilpropénsav (8. ábra) izomerek intermolekuláris kölcsönhatásait kísérletileg nem, csak a PM3 módszer segítségével vizsgáltuk (*D13*, *D14*).



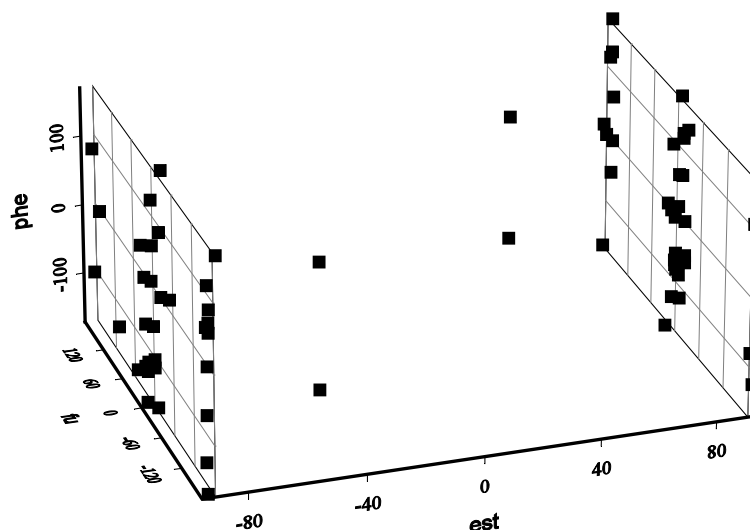
**7. ábra** A 2-fenil-3(2'-furil)propénsav és metilészter sztereoizomerek



**8. ábra** A 2(3'-furil)-3-fenilpropénsav sztereoizomerek

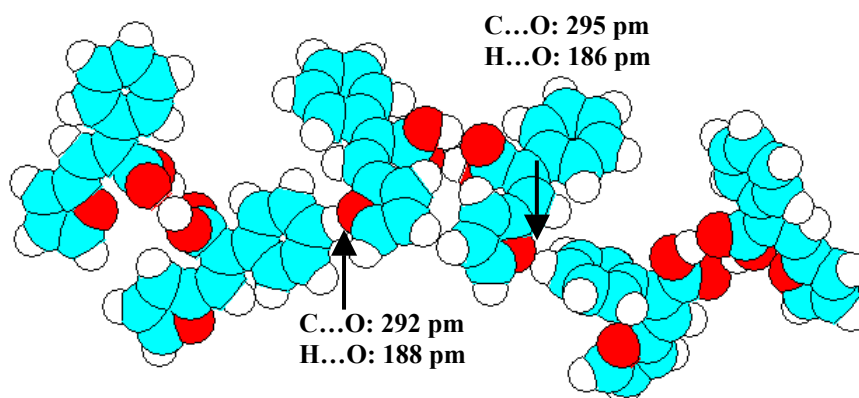
Az *E*-2-fenil-3(2'-furil)propénsav dimerjének, illetve metilészterének konformációs sajátosságait is tanulmányoztuk (közel) apoláris (CDCl<sub>3</sub>), poláris protikus (metanol-*d*<sub>4</sub>) és dipoláris aprotikus (DMSO) oldószerekben kétdimenziós NOESY mérésekkel (*D15*). Megszerettük volna tudni, hogy van(nak)-e kitüntetett konformer(ek), és a konformereloszlás befolyásolható-e egymástól jelentősen eltérő sajátosságokkal rendelkező oldószerekkel. A megfelelő NOESY keresztcsúcsok szimultán megjelenése alapján azt mondhatjuk, hogy mindkét aromás szubsztituens rotációs szabadsági foka nagy mindegyik oldószerben, azaz nincs kitüntetett konformer (*D15* – 6. ábra). Másként fogalmazva, nagyon sok minimum

van a sav esetén a dimer, az észter esetén a monomer potenciális energiafelületén. Számításaink szerint ez a helyzet savaknál a *Z*-izomer dimerje, illetve az észter (9. ábra) esetén is oldószer nélkül (*D16*). Kísérleti bizonyítékaink azonban nincsenek, mert ezt az izomert nem sikerült előállítanunk.



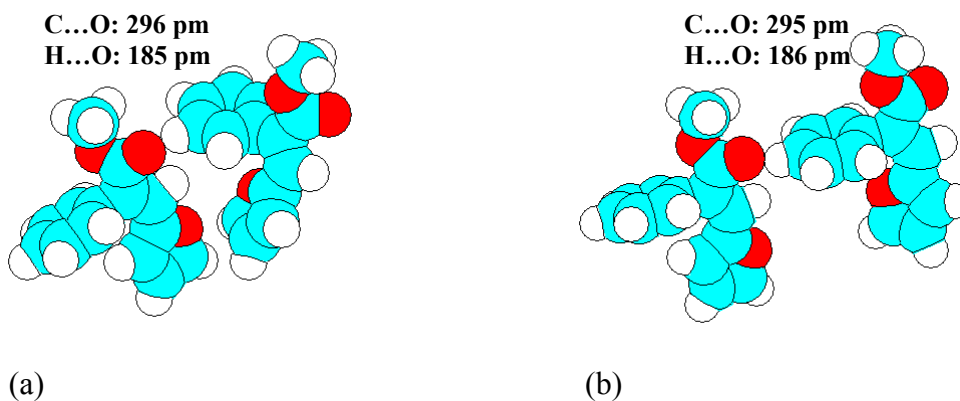
**9. ábra** A *Z*-2-fenil-3(2'-furyl)propénsav metilészter konformereloszlása (81 db konformer) a fenil- (phe), furil- (fu) és észtercsoport (est) tartozó diéderes szögek függvényében PM3 számítások szerint

Infravörös spektroszkópiai méréseink szerint a sav *E*-izomerjének oldatában csak a karboxilcsoportok között van hidrogénhidás kölcsönhatás. Nem túl tömény oldatban ez a karbonsavakra jellemző dimerképződést jelenti (*D13* – 3. ábra). A hidroxil- és karbonilcsoportra jellemző sávok változásain túl semmilyen más sáv helyzetében nem történt változás hígítás hatására. Ez azt jelzi, hogy hosszútávú rendezettség oldatban – az eddig bemutatott molekulákhoz hasonlóan – itt sincs. Az eddigiektől eltérően azonban, a szilárdfázisú spektrum összehasonlítása az oldatspektrumokkal (*D13* – 2. ábra) sem utalt arra, hogy a dimer alapegységek között lenne ezeket összetartó C-H...O hidrogénhidás kölcsönhatás. Molekulamodellizési eredményeink is megerősítették ezt a vélekedést. Kristályos állapotban nyilván van hosszútávú rendezettség, de az – valószínűleg sztérikus okok miatt – nem C-H...O hidrogénhidaknak köszönhető. A *Z*-izomer esetén azonban számítási eredményeink azt mutatják, hogy itt lehet hosszútávú rendezettség, több dimer alapegység is összekapcsolható (aromás)C-H...O(furil) hidrogénkötéssel (10. ábra).



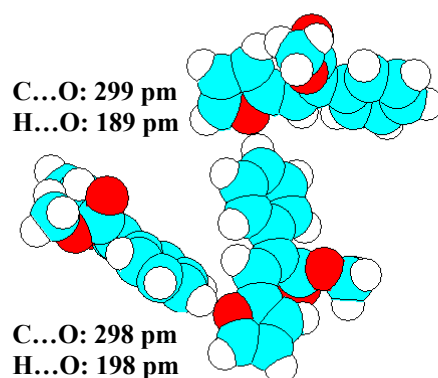
**10. ábra** A Z-2-fenil-3(2'-furyl)propénsav dimerjeinek trimerjét összetartó C-H...O hidrogénkötések (a nyilakkal jelezve) PM3 számítások szerint

A metilészter *E*-izomerje esetén szilárdfázisban infravörös spektroszkópiás mérések (D13 – 6. ábra) és a számítások szerint is már van hosszútávú rendezettség. A (monomer) molekulákat C-H...O hidrogénkötések tartják össze. Ám míg a donor aromás szénatom itt is, addig az akceptor nem a furil-, hanem – valószínűleg sztérikus okokból – a karbonilcsoport oxigénatomja (11. ábra).



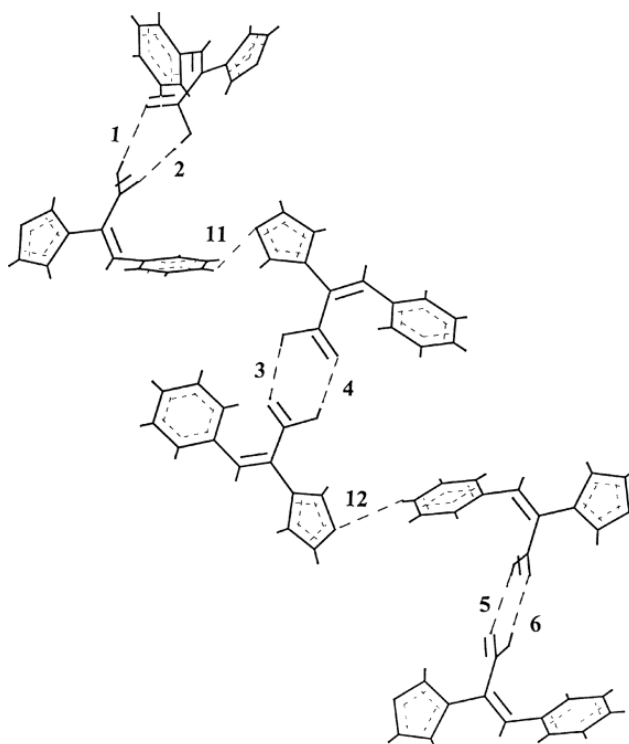
**11. ábra** Az *E*-2-fenil-3(2'-furyl)propénsav-metil-észter molekulákat összetartó (aromás)C-H...(karbonil)O hidrogénkötés-lehetőségek: a donor fenilcsoport (a) 3-as, (b) 4-es helyzetű szénatomja PM3 számítások és IR mérések szerint

Molekulamodelllezési számítások azt mutatják, hogy a metilészter *Z*-izomerjét viszont (aromás)C-H...(furyl)O hidrogénkötések tartják össze (12. ábra).



**12. ábra** A Z-2-fenil-3(2'-furyl)propénsav-metil-észter molekulákat összetartó (aromás)C-H...(furyl)O hidrogénkötések PM3 számítások szerint

Molekulamodellelési számításaink szerint az  $\alpha$ -helyzetben furilcsoportot tartalmazó fahéjsav [2(3'-furyl)-3-fenilpropénsav] sztereoisomerek közül az *E* képez ugyan dimert a karbonsavakra jellemző módon, de a dimerek dimerjei között nincs semmilyen C-H...O hidrogénkötés (*D14*). Az optimalizálás során a dimer komponensei ugyan együtt maradnak (az OH...O hidrogénhidak erősek), de a dimerek messze eltávolodnak egymástól – a szén- és oxigénatomok közötti távolság több mint 400 pm és a C-H-O szög kisebb 90°-nál.



**13. ábra** Z-2(3'-furyl)-3-fenilpropénsav-dimerekből építhető rendezett szerkezetű trimer PM3 számítások szerint

A *Z*-izomerek dimerjeiből (13. ábra) azonban építhető (aromás)C-H...(fural)O kölcsönhatással rendezett szerkezet, ahol a nehézatomok távolsága ugyan nagyobb, mint a van der Waals sugarak összege (a dimerek trimerjénél 375 és 376 pm az ábrán **11** és **12**-vel jelzett kölcsönhatásnál), de a C-H-O szögek ( $136^\circ$  és  $158^\circ$ ) bőven teljesítik a hidrogénkötés szögkritériumát (*D14*). Így azt mondhatjuk, hogy a láncszerű szerkezet kialakulását olyan erő vezényli, amely Desiraju szerint gyenge hidrogénhídnak [13] vagy az általunk alkalmazott kritériumok szerint erős van der Waals kölcsönhatásnak tekinthető.

Összefoglalásul megállapítható, hogy kísérleti és/vagy molekulamodellzési eredményeink szerint a 2-es és 3-as helyzetben fenil- és/vagy metoxiszubsztituált fenil- és/vagy furilszubsztituenseket tartalmazó akrilsav sztereoizomerek oldatában csak a karboxilcsoportok hidrogénhidas kölcsönhatásából származó rövidtávú rendezettség tapasztalható. Szilárdfázisban, a fenil- és furilcsoportokat tartalmazó savdimerek *E*-izomerjei kivételével kimutatható olyan hosszútávú rendezettség is, amikor a dimerek oligomerjeit főként C-H...O hidrogénkötések, néha C-H...O van der Waals kölcsönhatások tartják össze. A hidrogénkötés donatoromja mindig aromás szénatom, az akceptor pedig a metoxicsoport oxigénatomja (ha van ilyen szubsztituens), egyébként a furil- (ha van ilyen csoport) vagy a karbonilcsoport oxigénatomja. A vegyületcsoport metilészterei sem mutatnak hidrogénkötéssel vezérelt rendezettséget oldatban, ugyanakkor szilárd állapotban az aggregátumok C-H...O hidrogénkötésekkel rendeződnek. A hidrogénkötés donatoromja többnyire aromás szénatom, de találtunk (olefines)C-H...O kölcsönhatást is. Az akceptor a metoxicsoport oxigénatomja, ha van ilyen szubsztituens. Ha nincs, de az egyik aromás helyettesítő a furilcsoport, akkor a *Z*-izomernél (aromás)C-H...(fural)O, de az *E*-nél (aromás)C...(karbonil)O hidrogénhíd a szerkezetformáló kölcsönhatás.

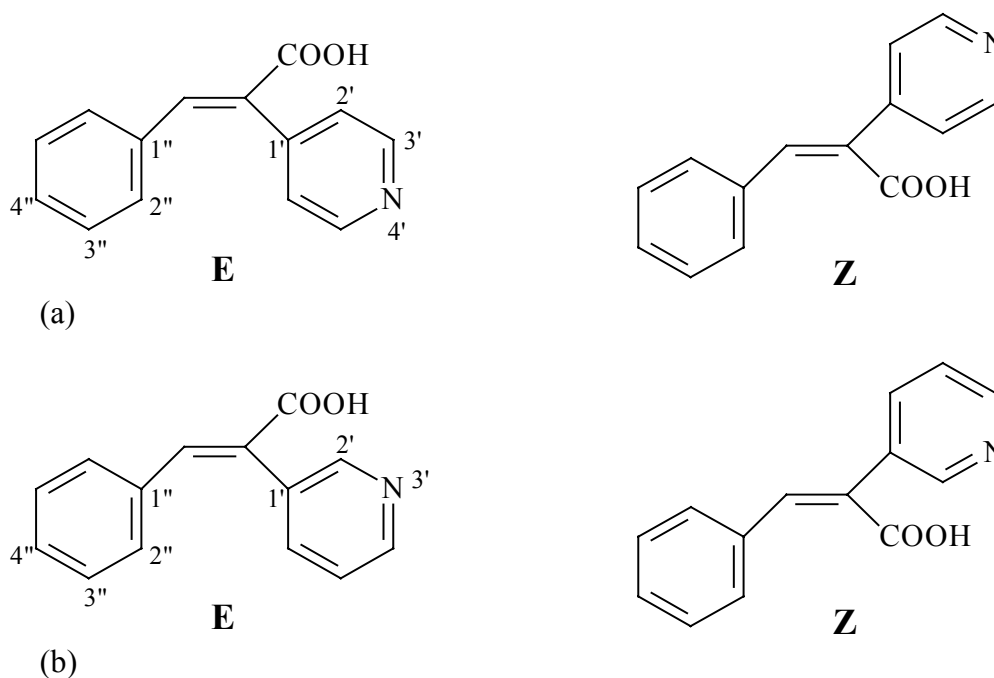
#### C-H...N hidrogénhidakkal összetartott rendszerek

Vizsgálatainkat e tárgykörben is az aromás csoportokkal 2-es és 3-as helyzetben szubsztituált akrilsavakkal végeztük, csak most az egyik nemfenil szubsztituens egy piridil- (*D14*, *D17*, *D18*) vagy egy pirimidilcsoport (*D19*) volt. E munkák során kizárólag molekulamodellzést alkalmaztunk. Először optimalizáltuk a savdimereket, mint legvalószínűbb alapegységeket. Majd a dimerek dimerjeit, trimerjeit, stb. egymáshoz térközelebbi helyzetbe hoztuk a feltételezhető hidrogénhidaknál, és a teljes geometriai



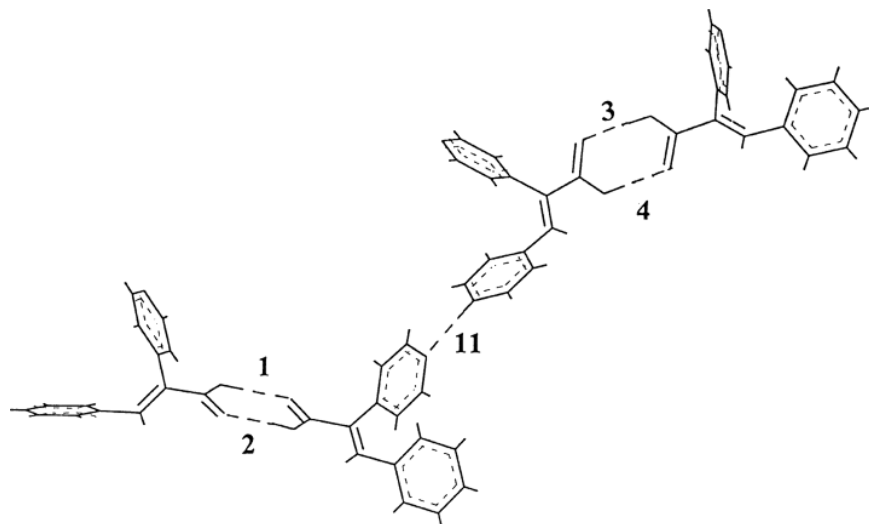
optimalizálást így végeztük el. A legközelebbi energiaminimum megtalálása után megnéztük, hogy a hidrogénkötés kritériumai mennyire teljesülnek.

A 2-es helyzetű piridilszubsztitúció esetén két sztereoizomer-párt tanulmányoztunk. Az egyikben a piridilcsoport nitrogénatomja a 4', a másikban a 3' helyzetben (14. ábra) volt.

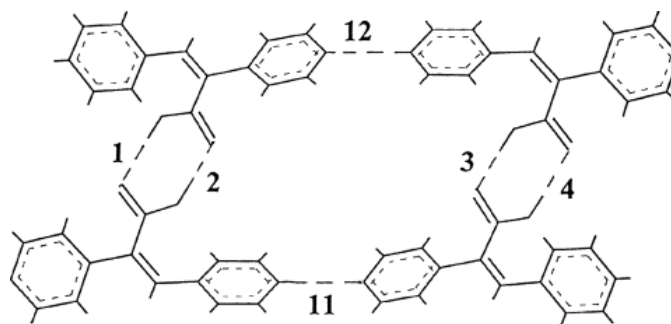


**14. ábra** A 2-piridil-3-fenilpropénsav sztereoizomerek; a piridilcsoport nitrogénatomja az (a) 4' és (b) a 3' helyzetben van

A 2-(4'-piridil)-3-fenilpropénsav mindkét sztereoizomerjéből (*D14*) építhető olyan szerkezet (dimerek dimerje), amelynél a dimereket C-H...N hidrogénkötés tart össze (15. ábra). Az *E*-izomerből cikk-cakk (a **11**-gyel jelzett kölcsönhatáshoz tartozó C...N távolság 298 pm), a *Z*-izomerből szalag- vagy létraszerű (a **11** és **12**-vel jelzett kölcsönhatásokhoz tartozó C...N távolság egyaránt 300 pm) aggregátumot kaptunk. Az *E*-izomer esetén a dimerek dimerje továbbépíthető, és a dimerek trimerjét összetartó mindkét C-H...N kölcsönhatás teljesíti a hidrogénkötés általunk alkalmazott kritériumait. A *Z*-izomer dimerjéből is építhető szalag- vagy létraszerű trimer (dimerek trimerje), de itt csak a szögmériterium teljesül, a nehézatomok közötti távolság már nagyobb, mint a van der Waals sugarak összege. Így azt mondhatjuk, hogy a szalag- vagy létraszerű szerkezet kialakulását olyan erő vezényli, amely Desiraju szerint gyenge hidrogénhídnak [13] vagy az általunk alkalmazott kritériumok szerint erős van der Waals kölcsönhatásnak tekinthető.



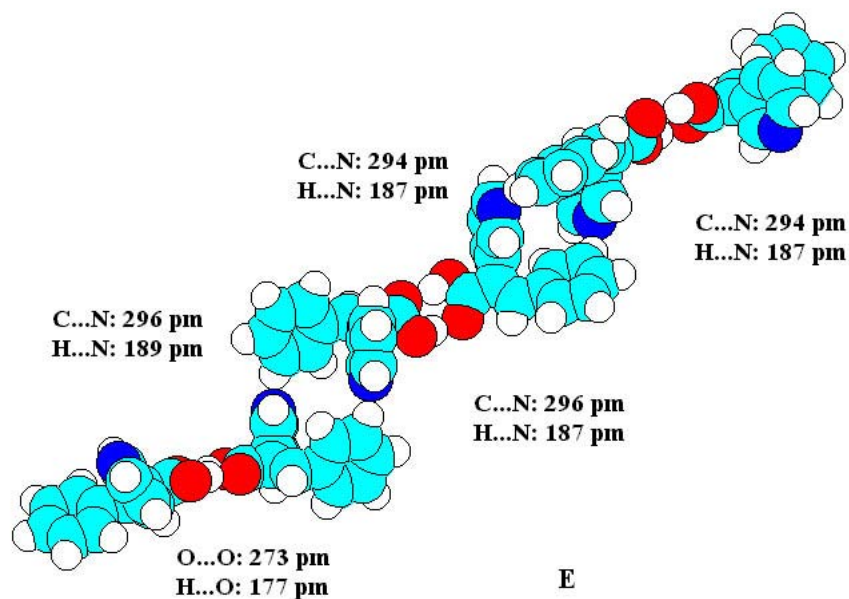
(a)



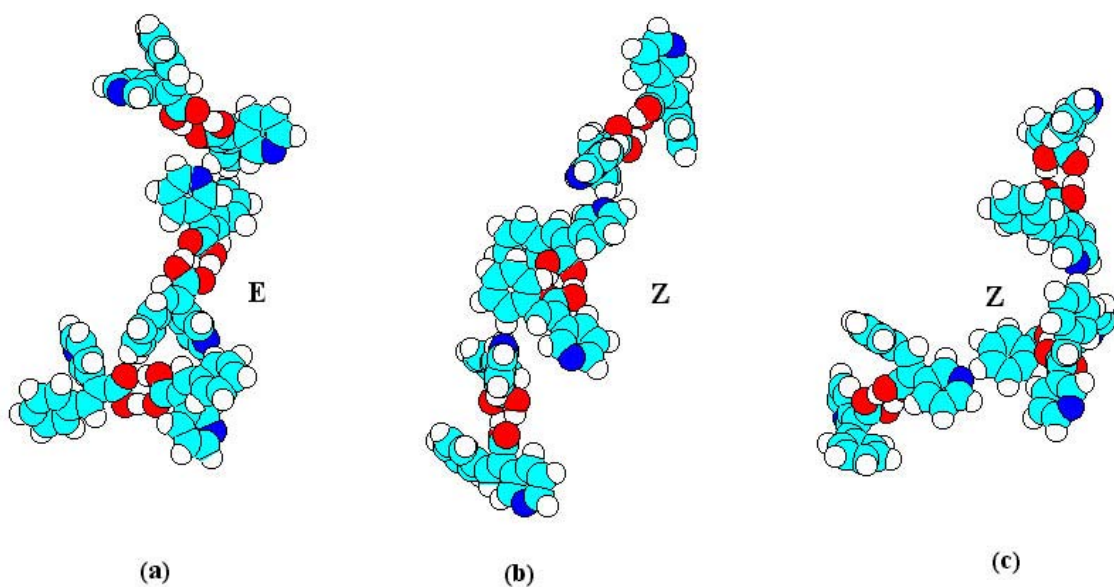
(b)

**15. ábra** A 2-(4'-piridil)-3-fenilpropénsav sztereoizomerek dimerjeinek (4''-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott dimerjei PM3 számítások szerint (a) az *E*-izomer cikk-cakk, (b) a *Z*-izomer szalag- vagy létraszerű szerkezete

A 2-(3'-piridil)-3-fenilpropénsav mindkét sztereoizomer dimerjéből készíthetők C-H...N hidrogénkötéssel összetartott oligomerek (*D17*). Az *E*-izomer dimerjének trimerjéből többféle szerkezet is összeállítható. Ha a dimer egységek között (3''-aromás)C-H...N hidrogénhíd van, akkor létra- vagy szalagszerű (16. ábra), ha (2''-aromás)C-H...N hidrogénhíd a rendező erő, akkor cikk-cakk szerkezet nyerhető (17/a ábra). A *Z*-izomer dimerjének trimerjét akár (2''-aromás)C-H...N (17/b ábra), akár (4''-aromás)C-H...N (17/c ábra) hidrogénkötések tartják össze, cikk-cakk szerkezetet kapunk.



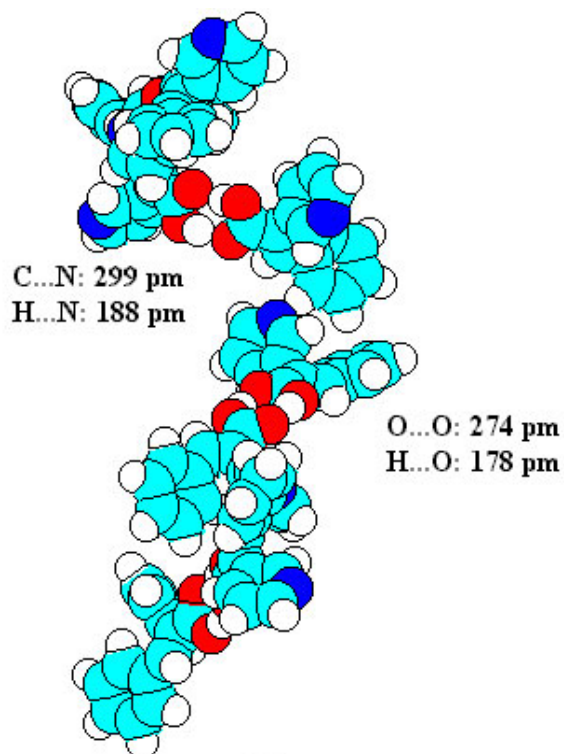
**16. ábra** Létra- vagy szalagszerű szerkezet a (3"-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott *E*-2-(3'-piridil)-3-fenilpropénsav-dimerek trimerjénél PM3 számítások szerint



**17. ábra** Cikk-cakk szerkezet 2-(3'-piridil)-3-fenilpropénsav-dimerek trimerjénél PM3 számítások szerint: (a) (2"-aromás)C-H...N hidrogénhíd, *E*-izomer, (b) (2"-aromás)C-H...N hidrogénhíd, *Z*-izomer és (c) (4"-aromás)C-H...N hidrogénhíd, *Z*-izomer

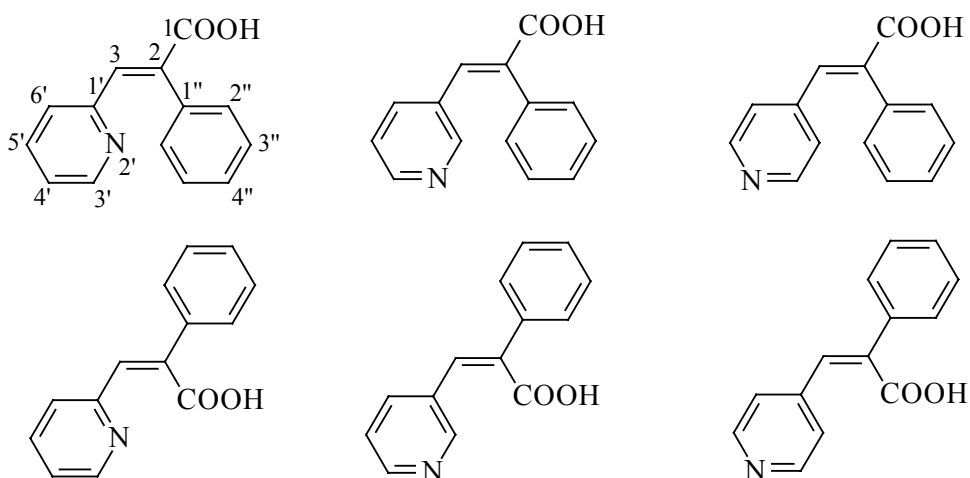
Ha az *E*-savdimer (2"-aromás)C-H...N kötésekkel összetartott trimerjéhez egy

további dimert illesztünk, akkor helikális szerkezetet kapunk (18. ábra), amelyben az újonnan létrejött (2"-aromás)C-H...N kölcsönhatás is hidrogénkötés.



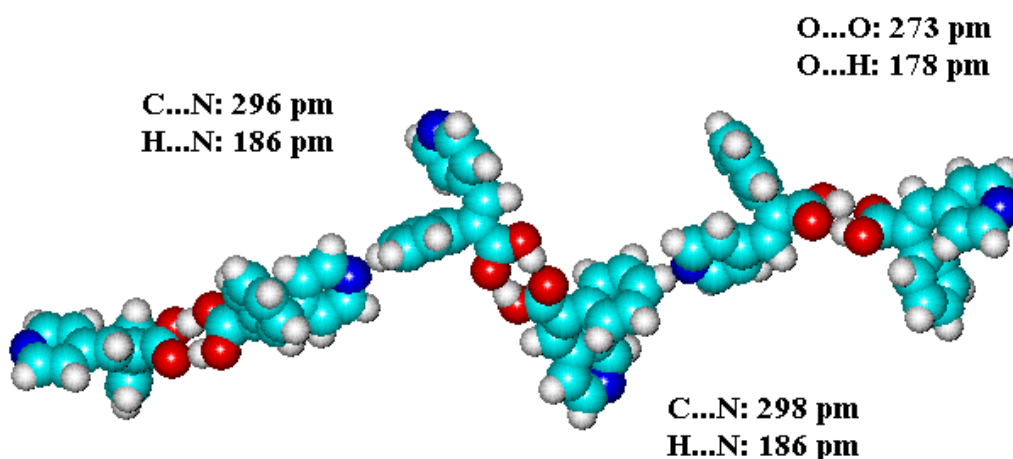
**18. ábra** Helikális szerkezet *E*-2-(3'-piridil)-3-fenilpropénsav-dimerek (2"-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott tetamerjénél PM3 számítások szerint

Ha a fenil- és a piridilcsoport pozícióját felcseréljük, és a piridilcsoportban változtatjuk a nitrogénatom helyzetét (19. ábra), akkor az előbbiekhöz képest jelentősen változik a dimerekből kialakított oligomerek szerkezete, még akkor is, ha donornak a legkevésbé térgátolt 4" aromás szénatomot választjuk (*D18*).



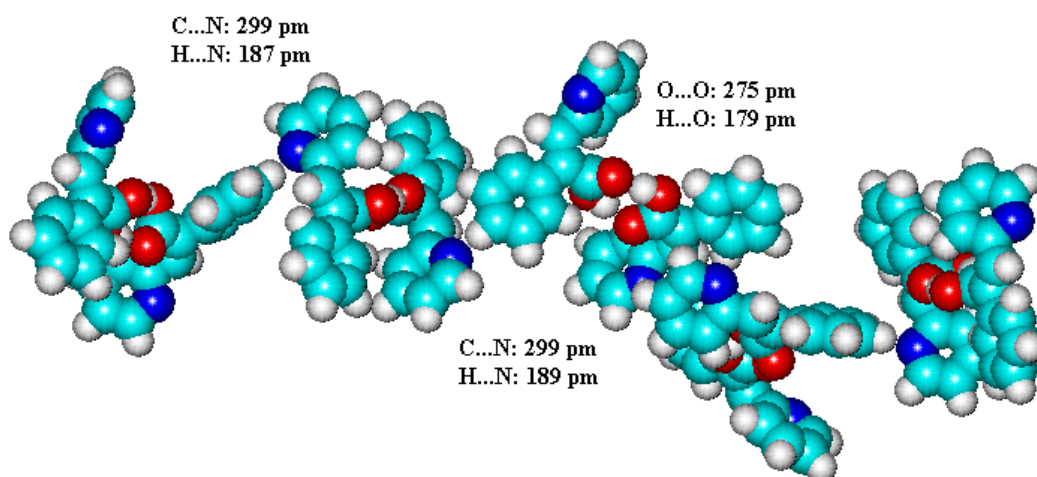
**19. ábra** A 2-fenil-3(X'-piridil)propénsav sztereoizomerek, ahol X = 2, 3 vagy 4

Az *E*-izomerek esetén csak abból a dimerből lehetett C-H...N hidrogénkötéssel összetartott oligomert építeni, ahol X = 4 volt. A maximális összeköthető dimerszám itt is csupán három (20. ábra).



**20. ábra** Az *E*-2-fenil-3(4'-piridil)fahéjsav-dimer (4''-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott trimerje PM3 számítások szerint

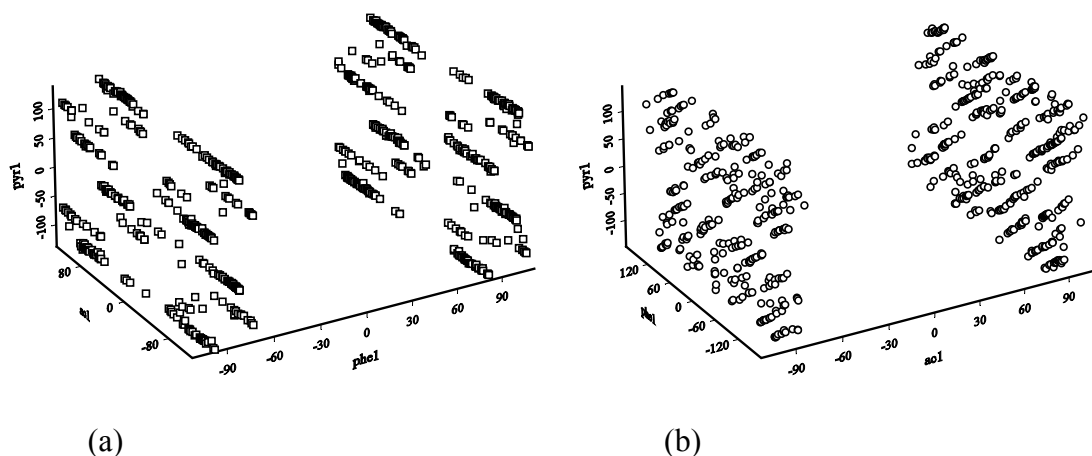
A *Z*-izomer dimerjeiből, mint alapegységből – bármilyen helyzetben is van a piridilgyűrű nitrogénatomja – el lehet készíteni a C-H...N hidrogénhíddal összetartott trimert. Nagyobb méretű ilyen aggregátum azonban csak a *Z*-2-fenil-3(4'-piridil)fahéjsav dimerjeiből készíthető. Itt a maximális oligomerszám öt (21. ábra).



**21. ábra** A *Z*-2-fenil-3(4'-piridil)fahéjsav-dimer (4''-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott helikális szerkezetű pentamerje PM3 számítások szerint

Számításos kémiai módszerekkel (PM3 szemiempirikus kvantumkémiai kód, konformációanalízis) megvizsgáltuk a dimerek konformereloszlását is (*D20*). Általában azt

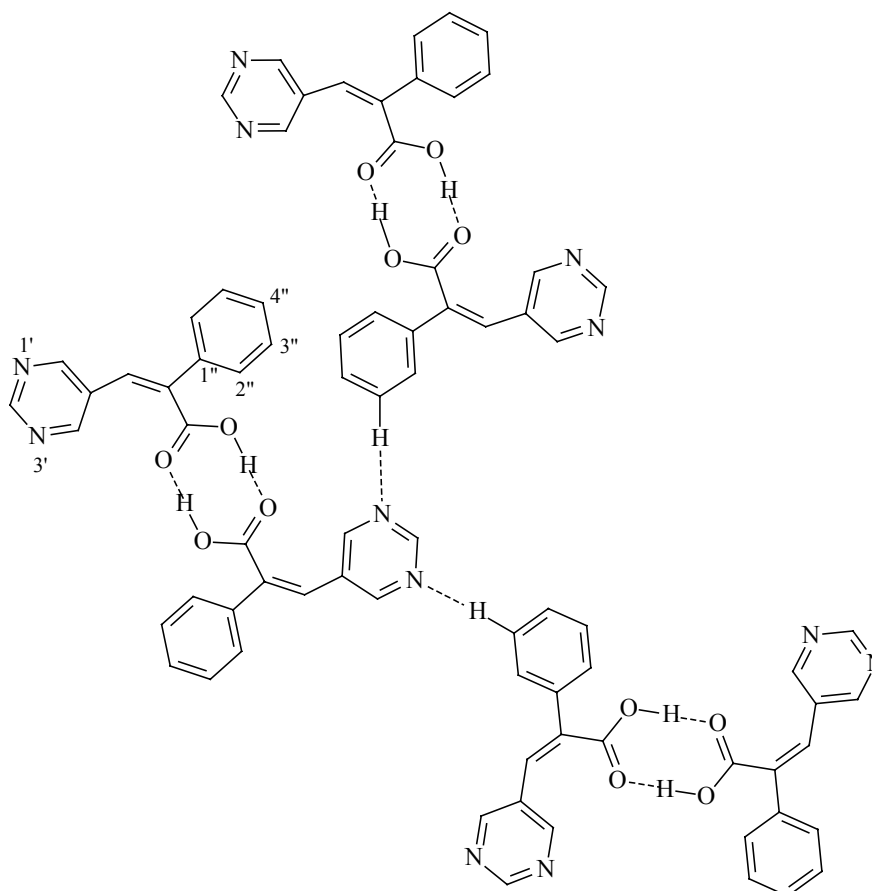
tapasztaltuk, hogy az *E*-izomerek dimerjei esetén lényegében szabad a piridil- és a karboxilcsoport rotációja, míg a *Z*-izomerek dimerjeinél ugyanez a két aromáscsoportra igaz. Példaként a 2-fenil-3(4'-piridil)fahéjsav-dimer egyik komponensének konformer-eloszlását mutatom be mindkét izomer esetén (22. ábra).



**22. ábra** A 2-fenil-3(4'-piridil)fahéjsav-dimer egyik komponensének konformerelozlása a piridil- (pyr1), a fenil- (phe1) és a karboxilcsoportokhoz (ac1) tartozó diéderes szögek függvényében (a) *E*-izomer, (b) *Z*-izomer

A példaként bemutatott sztereoizomer-pár kivételével a *Z*-izomer jelentősen több konformerrel rendelkezik, mint az *E*. A savdimerekből felépített, C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott oligomerben sztérikus okok miatt a közel szabad rotációk minden bizonnyal gátoltabbakká válnak. Ennek vizsgálata azonban jelenleg még meghaladja számítástechnikai lehetőségeinket.

Az eddigiekben leírtak azt mutatják, hogy a *Z*-izomerek dimerjeiből – valószínűleg ugyancsak sztérikus okokból – könnyebb C-H...N hidrogénhidakkal összetartott aggregátumokat létrehozni, és az oligomerek méretnövelése is sikeresebb, mint az *E*-izomerek dimerjeinél (márha egyáltalán itt legalább a dimerek dimerjét össze lehet kötni C-H...N hidrogénhíddal). Ezért amikor azt vizsgáltuk, hogy létre lehet-e hozni kiterjedt, dendrimerszerű hálózatot C-H...N hidrogénhíd-kötések segítségével, akkor modellként a 2-es és 3-as helyzetben aromás csoportokkal helyettesített *Z*-akrilsav-származékot választottuk. A dendrimerek nagy rendezettségű, sok elágazást tartalmazó makromolekulák [82]. Nyilván ennek igaznak kell lennie a hidrogénkötésekkel összetartott hálózatokra is, így az egyik aromáscsoportnak kétirányú elágazást lehetővé tevő hattaágú nitrogéntartalmú



Az ábrán vázolt szerkezetet és az elvileg (2"-aromás)C-H...N és (4"-aromás)C-H...N hidrogénkötésekkel összetartott dendrimereket is modelleztük a PM3 módszer segítségével. Minden esetben azt kaptuk, hogy az optimalizált rendszerek rendezettek, de a dimerek közötti C...N távolság nagyobb, mint a van der Waals sugarak összege, így a rendező erő nem hidrogénhid, hanem van der Waals kölcsönhatás.

A korábbiakból láthattuk, hogy (olefines)C-H...O hidrogénkötés a fahéjsavaknál nagyon ritkán (*D8*), a két fenil- vagy metoxisubsztituens(ek)e)t tartalmazó fenilcsoporttal 2,3-helyzetben helyettesített akrilsavaknál ( $\alpha$ -fenilfahéjsav) pedig sosem fordul elő (*D11*). Észterek esetén azonban már van ilyen kölcsönhatás (*D8*, *D11*). A kétfajta származék

között az alapvető különbség az, hogy a savakból dimerek képződnek, majd ezek asszociálódnak, míg az észtereknél a monomer az aggregálódás alapegysége. A savdimerek oligomerizációja (olefines)C-H...O kötések potenciális szerkezetépítő képességének segítségével szterikusan gátolt. Amikor azonban az olefines hidrogénatomot lecseréljük egy CF<sub>3</sub>-csoportra, akkor a csoportot mintegy kiemeljük a molekulából, ezáltal könnyebben hozzáférhetővé tesszük. Mivel a csoport halogénatomjai potenciális hidrogénkötés akceptorok, így C-H...F intermolekuláris hidrogénhidak keletkezésére – legalábbis szilárdfázisban – jó esély van még a savdimerek esetén is, nem is beszélve a az észterekről.

Ilyen molekulákat készítettünk (D21) 2,2,2-trifluoracetofenon és fenilecetsav Perkin kondenzációjával, majd a kapott *E*-sav egy részének diazometános észterezésével (24. ábra). A másik izomer a hidrogénhidak vizsgálatának kísérleti vizsgálatának idején még nem állt rendelkezésünkre.



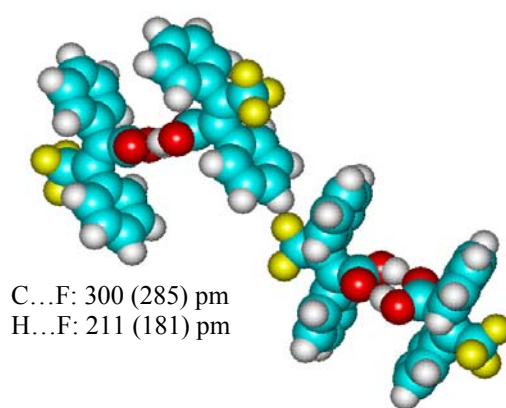
**24. ábra** Az *E*-2,3-difenil-3-trifluormetilpropénsav és metilésztere

E két molekula különféle koncentrációjú oldatainak IR spektroszkópiás vizsgálataiból kiderült, hogy a sav – a várakozásoknak megfelelően – dimer formájában van jelen, ám nincs jele hidrogénhidak kölcsönhatásának sem a dimerek, sem az észter monomerek között (D22 – 1. és 2. táblázat). Szilárdfázisú IR méréseink szerint a savdimerek között van (aromás)C-H...F intermolekuláris hidrogénhid – megfigyelhető aromás C-H és a C-F nyújtórezgések eltolódása az alacsonyabb hullámszámok irányába (D22 – 2. táblázat és 4. ábra). Ilyen irányú, de kismértékű a karbonilsáv elmozdulása is. A szilárd észternél is eltolódnak a kisebb hullámszámok felé az aromás C-H és a metil C-H nyújtórezgések, és a karbonilsáv helyzetében jelentősebb az elmozdulás (D22 – 1. táblázat és 2. ábra).

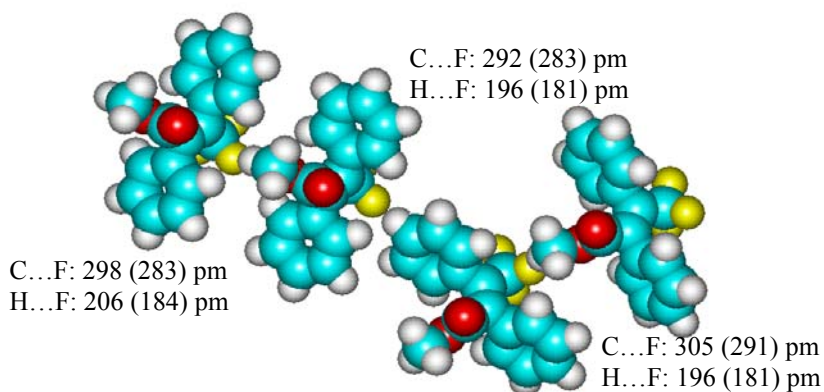
A feltételezett szerkezeteket modelleztük is, ezúttal mind az AM1, mind a PM3 szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel. Számításaink szerint egyik molekulánál sincs



(aromás)C-H...O hidrogénkötés, de az észter esetén lehetőség van intermolekuláris (metil)C-H...O hidrogénhíd kialakulására. A C-H...F hidrogénhíd kialakulásának esélyeit vizsgálva azt kaptuk, hogy akár a savdimerek dimerjeit, akár az észter monomer tetramerjeit hoztuk a megfelelő térközelbe, az optimalizálás után a savaknál a (4'-aromás)C-H...F (25. ábra), az észtereknél (4'-aromás)C-H...F és a (metil)C-H...F kölcsönhatások (26. ábra) is hidrogénkötésnek bizonyultak mindkét szemempirikus módszer szerint.



**25. ábra** Az *E*-2,3-difenil-3-trifluormetilpropénsav dimerjének dimerje (4'-aromás)C-H...F hidrogénkötéssel összetartva AM1 (és PM3) számítások szerint



**26. ábra** Az *E*-2,3-difenil-3-trifluormetilpropénsav metilészter tetramerje (4'-aromás)C-H...F és (metil)C-H...F hidrogénkötésekkel összetartva AM1 (és PM3) számítások szerint

C-H...Cl<sup>-</sup>, C-H...Cl, C-H...Cl-C, C-H...Cl-E, O-H...Cl hidrogénhidakkal összetartott rendszerek

Az irodalmi bevezetőből remélhetőleg kitűnik, hogy a C-H...X hidrogénhidak léte és szerkezetformáló ereje sokáig vitatott volt, de mára általánosan elfogadottá vált. Vitathatatlanra vált, hogy a szénatom lehet hidrogénkötés donorja, de a vitathatatlan akceptorok köre (vagyis, hogy mi lehet X) csak fokozatosan bővült. Az, hogy X lehet oxigén és nitrogén viszonylag régóta elfogadott, de annak beláttatásához, hogy lehet klór és egyéb halogének is, mi is tevékenyen hozzájárultunk (D23).

A CSD adatbázis (a munka idején az adatbázis több, mint 160.000 kristályszerkezetet tartalmazott) felhasználásával megmutattuk, hogy a kristályszerkezetek többsége olyan, amelyben a C-H...klór kölcsönhatás a távolságkritériumnak megfelel, és erősen szögspecifikus, azaz teljesül a hidrogénkötések azonosítására általunk használt távolság- és szögmérték. Statisztikailag jelentős mennyiségű kristályszerkezet analízisével és az eredmények megfelelő ábrázolásával (D23 – például 3. ábra) bizonyítottuk, hogy a C-H...Cl<sup>-</sup>, C-H...Cl, ezen belül C-H...Cl-C és C-H...Cl-E (ahol E bármilyen elem szénen kívül) kölcsönhatások többsége valódi hidrogénkötés. Ezek nem egyforma erősségűek. A legerősebbek az ionos C-H...Cl<sup>-</sup> hidrogénkötések és leggyengébbek a C-H...Cl-C hidrogénhidak. Ez utóbbi esetben már sok olyan szerkezet található, amelyben a kölcsönhatásra nem teljesülnek a távolság- és szögmérték, azaz nem tekinthetők hidrogénhidaknak. A kristályszerkezetek többségében azonban a C-H...Cl-C kölcsönhatások még itt is valódi hidrogénkötések.

E munka keretei között tanulmányoztuk az O-H...Cl kölcsönhatásokat is (D23 – 2. ábra). Az ilyen kölcsönhatások túlnyomó többsége hidrogénkötés, mégpedig az erős hidrogénkötések közül való, amelyek közül néhány fajtát – példákon keresztül – a következőkben mutatok be.

## 2.2. Erős hidrogénhidak (O-H...O, O-H...N, N-H...O és N-H...N) szerkezetépítő szerepe kis szerves molekulák és szervetlen, illetve szerves-szervetlen összetett anyagok esetén

### Kis szerves molekulák

#### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

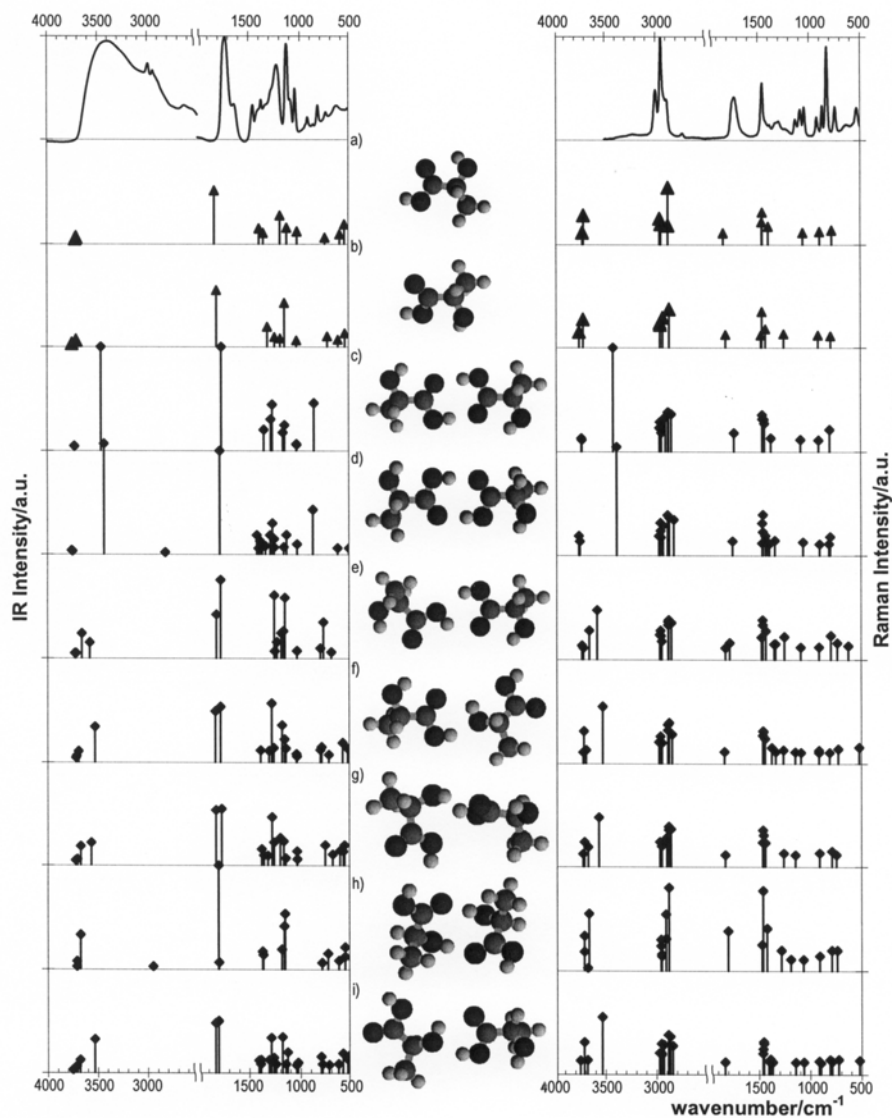
A gyenge hidrogénkötések irodalmi háttérének tárgyalásakor már elemeztem a kölcsönhatás definíciójának, így felismerési kritériumainak bizonytalanságait. Ezeket megismételni nem fogom, csak jelzem, hogy az erős hidrogénkötésekkel (20–190 kJ/mol kötési energia) összetartott modellrendszerek tanulmányozásakor is az eddigiekben alkalmazott távolság- és szögmérték együttesét alkalmaztuk. Jelzem azt is, hogy vizsgálatainkat az eddig tárgyalt esetekhez hasonlóan végeztük. Általában kísérleti és/vagy elméleti (molekulamodelllezési) megközelítést egyaránt alkalmaztunk. Kísérleti eszközeink az IR és Raman spektroszkópiák voltak, molekulamodellezéshez pedig használtunk szemiempirikus (AM1 és PM3) és *ab initio* (Hartree-Fock és sűrűségfunkcionál) módszereket is. Modellrendszereinkben előfordultak O-H...O, O-H...N, N-H...O és N-H...N hidrogénhidak. Az egyes molekulákra, molekulafajtákra vonatkozó ismereteket – amennyiben erre szükség van – az eredmények bemutatásakor fogom tárgyalni.

#### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

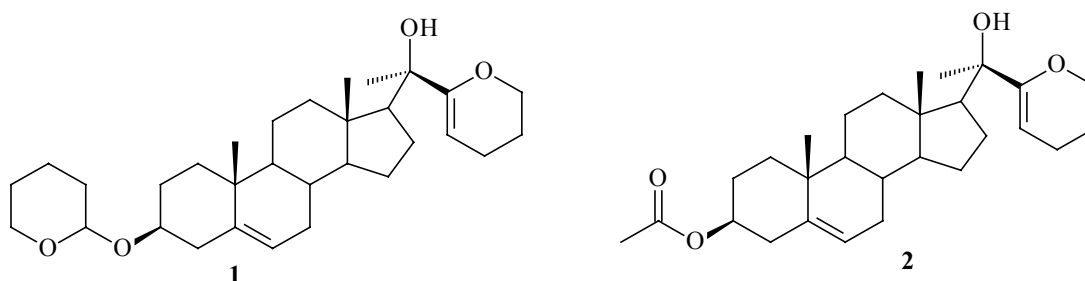
A gyenge hidrogénkötések tárgyalásánál modellvegyületeink jelentős része  $\alpha$ -fenil-fahéjsav, illetve annak analógjai voltak. Minden esetben azt találtuk, teljes összhangban a releváns irodalomban is elfogadottakkal [83, 84], hogy a karbonsavak karboxilcsoportjaikon keresztül OH...O hidrogénhidak kölcsönhatásban voltak egymással. A belőlük felépülő hálózatok kísérleti és/vagy számítási kémiai vizsgálatánál mindig a leggyakrabban előforduló asszociátumot, a dimert tekintettük alapegységnek. Az IR spektrumok azonban sok esetben a 2700 cm<sup>-1</sup>–3600 cm<sup>-1</sup> tartományban igen összetettek voltak jelezve azt, hogy a savdimereken kívül különféle, OH...O erős hidrogénkötésekkel összetartott multimerek is jelen vannak az oldatban és valószínűleg szilárdfázisban is. Részletesebben a Z- $\alpha$ -fenilfahéjsav asszociációs sajátságait vizsgáltuk meg különféle töménységű oldatokban IR spektroszkópiával (D24). A hidroxilcsoport vegyértékrezgési tartományában nem csupán egy széles elnyújtott sávot kaptunk, hanem ez a sáv határozott

szerkezettel rendelkezett. A  $2400\text{ cm}^{-1}$ – $3600\text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban rögzített sávrendszert komponenseire bontva (*D24 – 2. ábra*) megbecsültük a karbonsav multimerek relatív mennyiségét. Várakozásainkkal összhangban az oldat töményedésével a monomer mennyisége csökken, a dimer lesz a domináns asszociátum, de jelentős mennyiségben fordul elő trimer és magasabb tagszámú multimer is (*D24 – 1. táblázat*). Meg kell jegyezni, hogy még a nagyon híg oldatban ( $10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ ) is nagyon jelentős mennyiségű dimer volt, és a multimerek mennyisége sem volt elhanyagolható. Néhány, a kísérleti eredmények alapján valószínűsített szerkezetet modelleztünk az AM1 és a PM3 szemienprikus kvantumkémiai módszerekkel a Z-izomer esetén, de megtettük ezt az E-izomer analóg szerkezeteivel is (*D25*). Számításaink szerint a legjelentősebb az O-H...O hidrogénhidakkal összekötött ciklusos dimer képződésének hajtóereje mindkét izomer esetén. Kisebb energianyereséggel, de hozzávetőlegesen azonos valószínűséggel képződhet ciklusos és lineáris trimer a Z-izomerből, míg a kétfajta trimer közül inkább a ciklusos trimer képződése a valószínűbb az E-izomer esetén (*D25 – 3. táblázat*). A Z-izomer esetén a monomer, a dimer és a ciklusos, valamint a lineáris trimer rezgési analíziséből készített kompozitspektrum elég jól visszaadta a mért spektrum főbb jellegzetességeit (*D25 – 4. táblázat*).

Kétfajta O-H...O hidrogénkötés is előfordulhat L-tejsav vizes oldatában (*D26*). Egyrészt biztosan van a karboxilcsoportok dimerizációjának köszönhetően, másrészt lehet a dimer egyik vagy mindkét savkomponensének  $\alpha$ -helyzetű hidroxilcsoportja és a megfelelő karboxilcsoport bármelyik oxigénatomja között sokféleképpen (*27. ábra (c)-(i)* szerkezetek). Az elképzelhető szerkezeteket *ab initio* módszerrel [HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)] optimalizálva azt kaptuk, hogy ezek mind konformerek. Rezgési analízisük és a számolt és mért IR és Raman spektrumok összehasonlítása (*27. ábra*) azt mutatta, hogy mindannyian léteznek vizes oldatban, de a legvalószínűbb az a két konformer, amely a maximális számú, azaz négy [kettő  $\alpha$ -O-H...O intramolekuláris és kettő (karboxil)O-H...(karbonil) intermolekuláris] hidrogénhidat tartalmazza [*27. ábra (c) és (d) szerkezetek*].

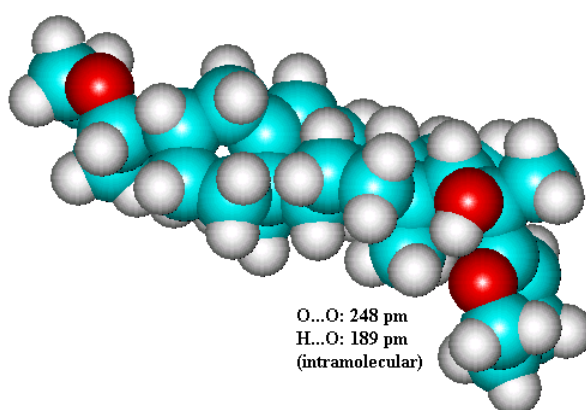


**27. ábra** Az L-tejsav (L-2-hidroxipropionsav) mért (vizes oldat – felső ablak) és konformereinek számolt infra és Raman spektrumai

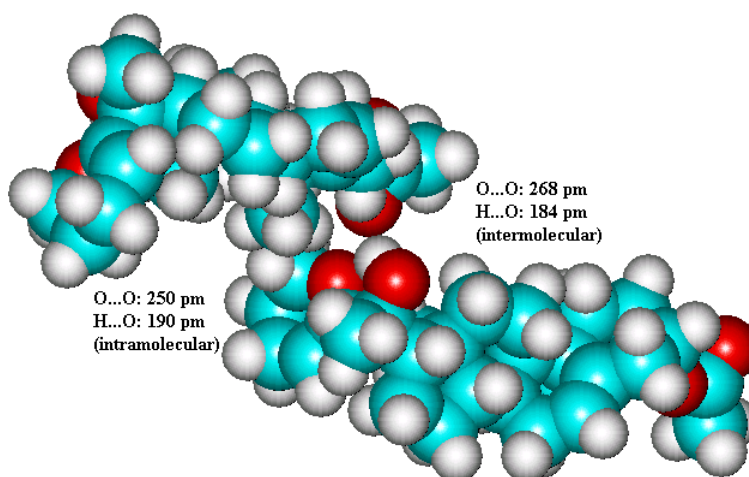


**28. ábra** A vizsgált szteroidmolekulák {(20R)[6'(3',4'[2'H]dihidropiránil)]-pregn-5-én-3β,20-diol 3(2''-tetrahidropiránil) éter (**1**), (20R)[6'(3',4'[2'H]dihidropiránil)]-pregn-5-én-3β,20-diol-3-acetát (**2**)}

Két dihidropiranylpregnén-származék (28. ábra) oldatának és szilárdfázisban előforduló aggregátumainak IR spektroszkópiai és molekulamodelllezési vizsgálatai szerint e molekulákban is azonosíthatók O-H...O hidrogénhidak (D27). Oldatban – IR spektroszkópiás méréseink szerint – jellemző az intramolekuláris O-H...O hidrogénkötés mindkét vegyületre, míg az intermolekuláris hidrogénkötés alárendelt jelentőségű az éterszármazékban, de fontos az acetátban. Az intramolekuláris hidrogénkötésben a 20-as pozíciójú hidroxil- és a dihidropiranylcsoport oxigénatomja vesz részt egy öttagú gyűrűszerű szerkezetet létrehozva (29. ábra).



**29. ábra** Oldatban azonosítható intramolekuláris O-H...O hidrogénkötés PM3 modellje az tetrahidropiranyl éterszármazék esetén



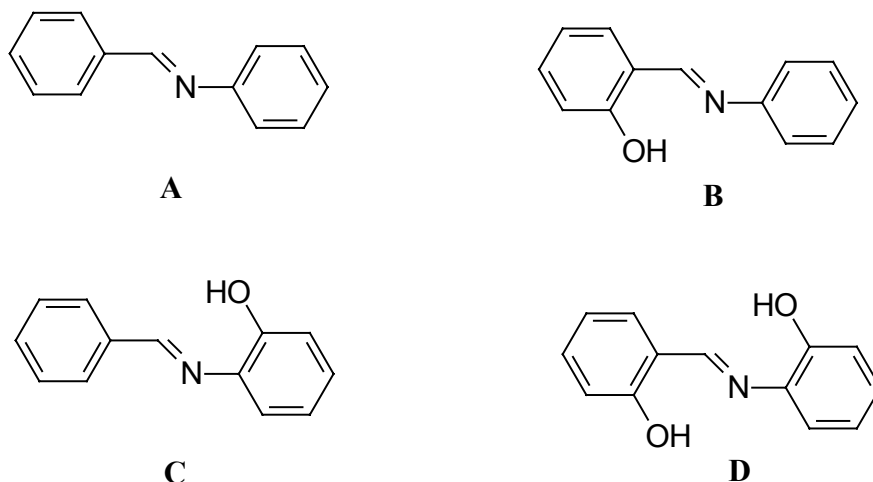
**30. ábra** Oldatban azonosítható intra- és intermolekuláris O-H...O hidrogénkötés PM3 modellje az acetátszármazék esetén

Az intermolekuláris hidrogénkötés résztvevői a 20-as helyzetű hidroxilcsoport és az acetátcsoport karboniloxigénje (30. ábra). Ilyen kötés – sztérikus okokból – nem tud

kialakulni a tetrahidropiránil-éterszármazéknál.

Szilárdfázisban – IR méréseink szerint – intermolekuláris O-H...O hidrogénhíd a szerkezetösszetartó erő mindkét molekulánál (*D27 – vedd össze a 2. és 3. ábrát, valamint az 5. és 6. ábrát*), és nincs jele intramolekuláris hidrogénkötésnek.

Hidroxilcsoporto(ka)t is tartalmazó benzilidén típusú Schiff-bázisok esetén (31. ábra) lehetőség nyílik O-H...N hidrogénkötések kialakulására.



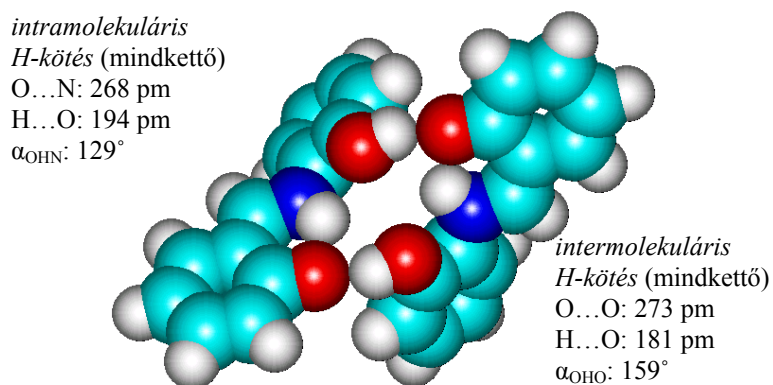
**31. ábra** Benzilidén típusú Schiff-bázisok (**A**: *E*-benzaldehyd-*N*-fenil-imin, **B**: *E*-2-hidroxibenzaldehyd-*N*-fenil-imin, **C**: *E*-benzaldehyd-*N*-2-hidroxifenil-imin, **D**: *E*-2-hidroxibenzaldehyd-*N*-2-hidroxifenil-imin)

A molekulák szerkezetét oldatban IR, szilárdfázisban Raman és fotoakusztikus IR (PAS-IR) spektroszkópiával tanulmányoztuk (*D28*). A szubsztituens nélküli Schiff-bázist használtuk referenciaként. Kísérleteinket *ab initio* számításokkal [HF/6-31 G(d,p)//HF6-31 G(d,p)] egészítettük ki.

Kísérleteinkből azt a következtetést vontuk le, hogy mind oldatban, mind szilárdfázisban a hidroxilcsoport intramolekuláris kölcsönhatásba lép az imincsoport nitrogénjével. Molekulamodellzési eredményeink azt mutatták, hogy a hidrogénkötés a legerősebb a **B** és **D** molekulák esetén, hiszen mindkét molekulában ki tud alakulni egy kváziaromás hattagú gyűrű az O-H...N hidrogénkötés eredményeként (*D28 – 8. ábra és 1. táblázat*).

Hadd jegyezzem meg, hogy az alapmolekula kivételével elvben minden esetben lehetőség van tautomerizációra is, erre azonban nem találtunk kísérleti bizonyítékot. A számítások szerint is a kinoidális rendszer elég jelentősen destabilizált (~10-15 kJ/mol) az alapállapothoz (hidroxi formához) képest. A **D** szerkezet azonban szilárd állapotban

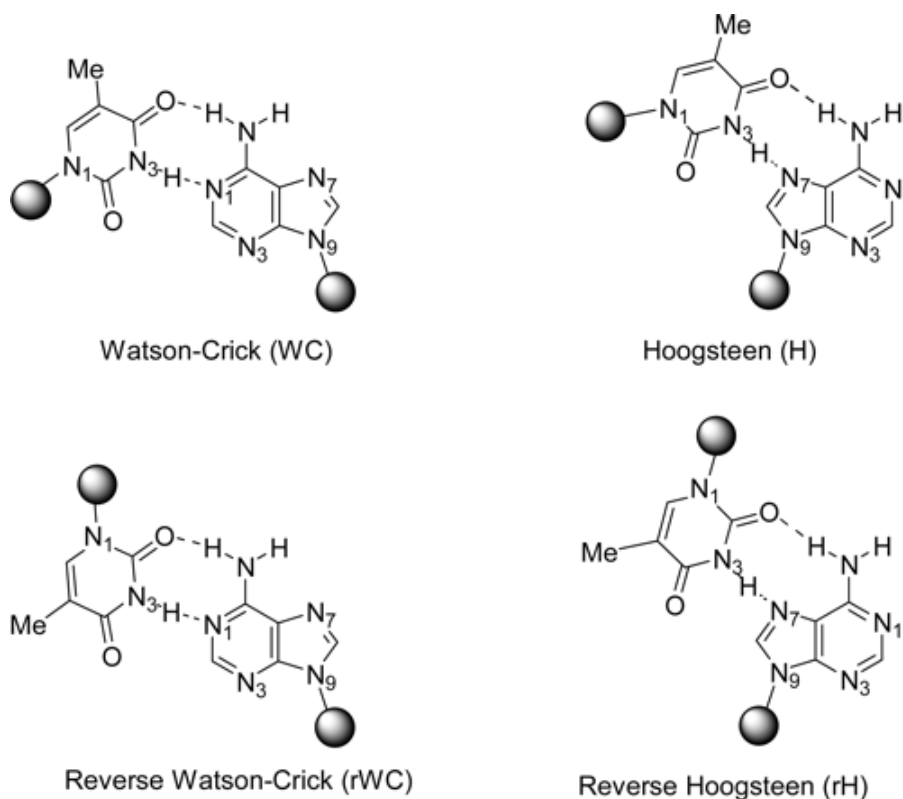
dimerizálódik úgy, hogy a kinoidális oxigénatom és a másik molekula nem tautomerizálódó gyűrűjén lévő hidroxilcsoport között jön létre intermolekuláris OH...O hidrogénhíd. Egy dimerben két ilyen kölcsönhatással számolhatunk (32. ábra) Az intermolekuláris hidrogénkötések mellett megmaradnak a kváziaromás hattagú gyűrűvel stabilizált intramolekuláris N-H...O hidrogénhidak is. A dimerizáció hajtóereje igen nagy, ~90 kJ/mol.



**32. ábra** Az *E*-2-hidroxibenzaldehyd-*N*-2-hidroxifenil-imin szilárdfázisban azonosított, kinoidális szerkezeti elemeket is tartalmazó dimerjének *ab initio* [HF/6-31 G(d,p)//HF6-31 G(d,p)] modellje

A DNS (dezoxiribonukleinsav) az egyik legfontosabb szupramolekuláris szerkezet. Watson és Crick úttörő munkájából tudjuk [85], hogy a két antiparalel lefutású cukor (dezoxiribóz)–foszfát szálát a cukormolekulához kötött komplementer nukleotid bázisok közötti hidrogénkötések tartják össze. Az adenin és timin, valamint a guanin és citozin alkotnak egy-egy komplementer bázispárt. Kiderült, hogy a bázispárok nemcsak a Watson és Crick által javasolt módon asszociálódhatnak [WC], hanem lehetőség van megfordított Watson-Crick (reverse Watson-Crick [rWC]), Hoogsteen [H] és megfordított Hoogsteen (reverse Hoogsteen) [rH] kapcsolódási módokra is [86], amelyekben a kapcsolódás, a WC kapcsolódási módhoz hasonlóan, N-H...O és N-H...N hidrogénkötéseket jelent. E kapcsolódási módokat az adenin (A)–timin (T) bázispár példáján mutatom be a 33. ábrán [87]. A cukor–foszfát polimerszálakat az ábrán csak jeleztem.



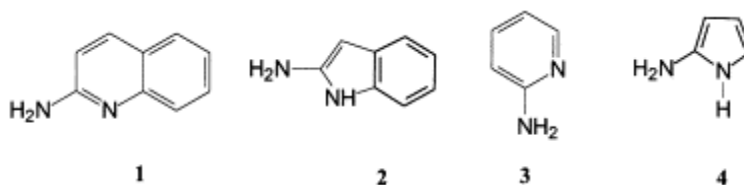


**33. ábra** A nukleotid bázisok különféle, kísérletileg bizonyított asszociációs lehetőségei

A DNS-t és a másik nukleinsavat az RNS-t (ribonukleinsav) is rengeteg szempontból tanulmányozták. Ezek közül egyik a nukleotid bázisok, illetve bázispárok nemkovalens asszociációs sajátosságainak vizsgálata [88]. Nyilván, a hidrogénkötés egyike a lehetséges nemkovalens kölcsönhatásoknak. Ilyen kölcsönhatások tanulmányozása fontos, hiszen a három-, sőt négyszálú DNS molekulák biológiai-élettani szempontból nagyon jelentősek: szerepük van a genetikai rekombinációban, a genetikai információk átírásában, sőt egyes szekvenciáknak köze van bizonyos humán betegségekhez is [89].

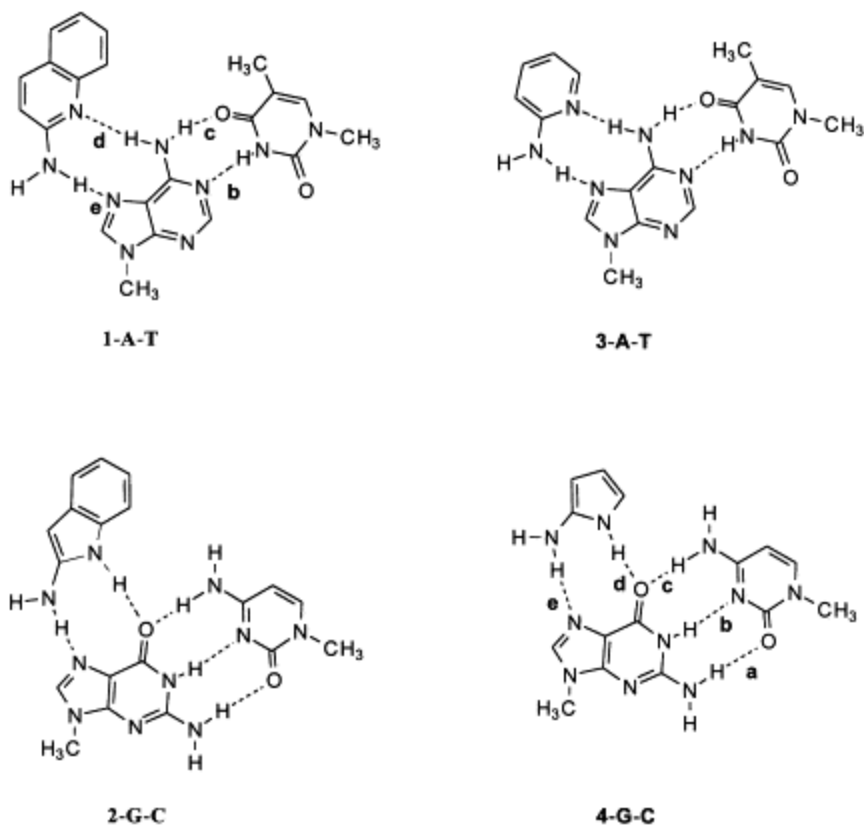
Hidrogénkötések sajátosságainak vizsgálatát célzó munkánk során eljutottunk a nukleotid bázisok, valamint az adenin (A)–timin (T) és guanin (G)–citozin (C) bázispárok hidrogénhidas kölcsönhatásainak tanulmányozásához is (*D29*).

Az AM1 és PM3 szemiempirikus kvantumkémiai módszerekkel vizsgáltuk a triplexképződés esélyét e két bázispár és a harmadik asszociációs komponensként alkalmazott, kinolin-2-il-amin (**1**), indol-2-il-amin (**2**), piridin-2-il-amin (**3**) és 2-aminopirrol (**4**) molekulák között (34. ábra). Vegyük észre, hogy e molekulák mindegyike tartalmazza a  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}=\text{}$  motívumot.



**34. ábra** A triplexképződés vizsgálatához használt mesterséges bázisok

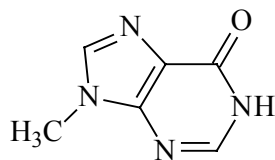
A bázispárok és e molekulák kölcsönhatásainak vizsgálatakor négy, hidrogénkötésekkel összetartott triplex szerkezethez jutottunk (35. ábra). Ezek mindegyikében a bázispárok Watson-Crick elrendeződésűek voltak. A mesterséges bázisok Hoogsteen típusú hidrogénkötésekkel asszociálódtak az A–T vagy G–C bázispárokhoz.



**35. ábra** N-H...O, N-H...N hidrogénhídkötésekkel összetartott bázishármasok szemiempirikus kvantumkémiai módszerekkel (AM1, PM3) nyert modelljei; a metilcsoportok a polimervázat jelzik és megakadályozzák azt, hogy a metilezett nitrogénatom részt vegyen hidrogénhídban – a kisbetűk kötéshosszakra utalnak (D29 – 1. táblázat)

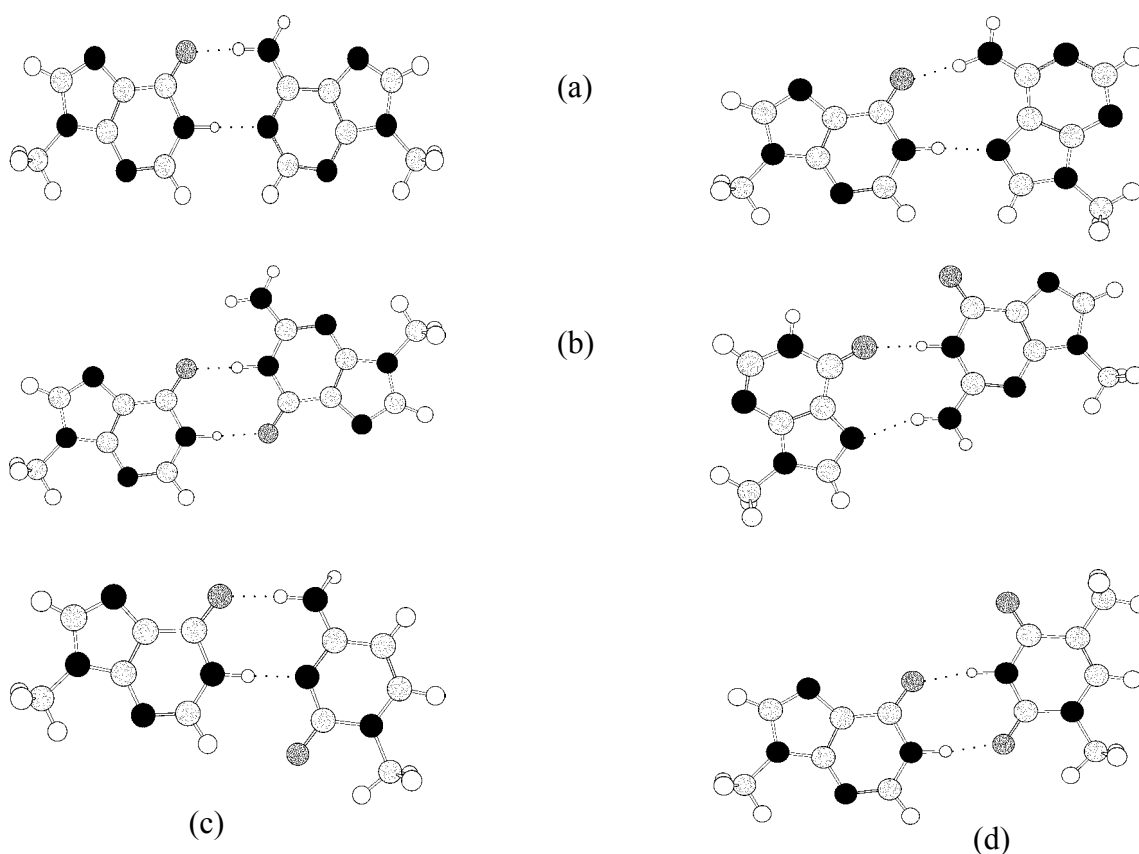
Tanulmányoztuk a hipoxantin hidrogénhidas kölcsönhatásait is a DNS minden nukleotid bázisával különféle *ab initio* módszereket (Hartree-Fock vagy sűrűségfunkcionál módszerek Becke funkcionál vagy B3LYP hibridfunkcionál alkalmazásával, 6-311 vagy 6-

311\* bázison) alkalmazva (*D30*). A molekula (36. ábra) az inozin nukleotid bázisa. Mikrobiológiai és biotechnológiai alkalmazása gyakori, mert a nukleinsavak bázisaihoz alacsony szelektivitással kötődik.



**36. ábra** A hipoxantin molekula

Megállapítottuk, hogy a hipoxantin–DNS bázis (A, T, G, C) N-H...O és N-H...N hidrogénhidás kölcsönhatásait (37. ábra) a legjobban és leggazdaságosabban a Becke funkcionál alkalmazásával, polarizációs függvények alkalmazása nélkül írhatjuk le.



**37. ábra** Hipoxantin (Hyp)–nukleotid bázis dimerek *ab initio* számítások eredményeként kapott szerkezetei: (a) Hyp–A, (b) Hyp–G, (c) Hyp–C és (d) Hyp–T asszociátumok (a kötéshosszakat a *D30* közlemény 1. táblázata tartalmazza)

A hipoxantin megkötődési szelektivitása a C > A > T~G sorrendben csökken.

## Szervetlen és szerves-szervetlen összetett anyagok

### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

Civilizációnknak egyre nagyobb szüksége van különleges tulajdonságokkal (nagy szilárdság, kiemelkedő vezetőképesség, nagy hőterhelhetőség, nagy katalitikus aktivitás és szelektivitás stb.) rendelkező anyagokra. Nem véletlen, hogy a világban igen nagy anyagi eszközöket és jelentős humán erőforrást biztosítanak anyagtudományi kutatásokra. E kutatások több irányban folynak, ezek egyike összetett anyagok szintézisét, jellemzését, tulajdonságaik megismerését és felhasználását öleli fel. Munkánk során mi is foglalkoztunk ezzel a kutatási iránnyal. Készítettünk szervetlen és szerves-szervetlen összetett anyagokat egyaránt, jellemeztük őket és tanulmányoztuk felhasználási lehetőségeiket is. Többnyire vendég–gazda típusú anyagokat állítottunk elő, ahol a vendéganyagot másodlagos vagy elsődleges kötésekkel rögzítettük a gazdaanyag felületén vagy belsejében. Ilyen összetett anyagokról, a vendéganyagok rögzítéshez használt erők szerinti bontásban több helyen is írok az értekezésben. E fejezetben olyan vendég–gazda összetett anyagokat tárgyalok, amelyekben a kölcsönhatást biztosító erők van der Waals kölcsönhatások vagy/és hidrogénkötések. E csoportba csupán egy olyan anyagunk tartozik, ahol mind a vendég, mind a gazda szervetlen. Ez egy  $\text{SnO}_2$ –montmorillonit összetett anyag, amelyhez hasonlókat később bővebben tárgyalok az ionos kötésekkel összetartott rendszerekről szóló fejezetben. E fejezetben főként szerves-szervetlen összetett anyagokról lesz szó, amelyeket azért készítettünk, hogy a későbbiekben heterogén katalizátorként használhassuk, alapvetően oxigéntranszfer reakciókban.

Katalitikus körökben közismert, hogy a homogén katalizátorok általában igen nagy szelektivitásúak és aktivitásúak. Azt is tudjuk azonban, hogy ezek a vegyületek többnyire drágák, sokszor a levegő oxigén- és nedvességtartalmára, valamint a magasabb hőmérsékletre érzékenyek, és reakció után nagyon nehezen nyerhetők vissza. Ezért az utóbbi időben fontos kutatási területté vált a homogén katalizátorok immobilizálási (másként heterogenizálási) lehetőségeinek és az így nyert katalizátorok alkalmazhatóságának vizsgálata [90].

Immobilizálni sokszor átmenetifém komplexeket szoktak, többnyire olyanokat, amelyek működőképességüket már bizonyították homogén katalizátorként [91-93]. Enzimek immobilizálására is van néhány példa [94-98].

Igen kiterjedt a szerves (eredetileg a reaktánsokkal azonos fázisban lévő és ott katalizátorként működő) molekulák szilárd hordozón történő immobilizálásával foglalkozó irodalom is [99].

Enzimek funkcionális modellezésével évente több száz eredeti közlemény foglalkozik. Az egyik megközelítési mód az, hogy olyan egyszerűbb fémkomplexeket szintetizálnak, jellemeznek és aktivitásukat, szelektivitásukat vizsgálják, amelyek hasonlóak az enzimek feltételezett vagy ismert aktív helyéhez. A modellkomplexeket főként homogénfázisú, egyszerűbb reakciókban tanulmányozzák. Mi főként (de nem kizárólag) fém-aminosav komplexek immobilizálásával foglalkoztunk. (Érdekes módon ilyenfajta heterogén katalizátorok készítését az irodalom alig tárgyalja.) E heterogenizált komplexek vizsgálatával nemcsak többet tudhatunk meg az enzim működéséről (hiszen az aktív helyhez hozzáillesztünk egy vázat, amely többé-kevésbé hasonlít az enzim aktív helyén kívüli részéhez), hanem olyan katalizátorokat kaphatunk, amelyek enzimszerű működésűek (nagy aktivitás és nagy szelektivitás), de jobban bírják a szigorúbb reakciókörülményeket, így olyan reakciókban is alkalmazhatók, amelyekben az enzimek már nem. Ráadásul a heterogenizálás megkönnyíti kinyerésüket a reakcióelegyből, regenerálásuk egyszerűbb, így újrafelhasználási lehetőségeik is megteremtődnek.

### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

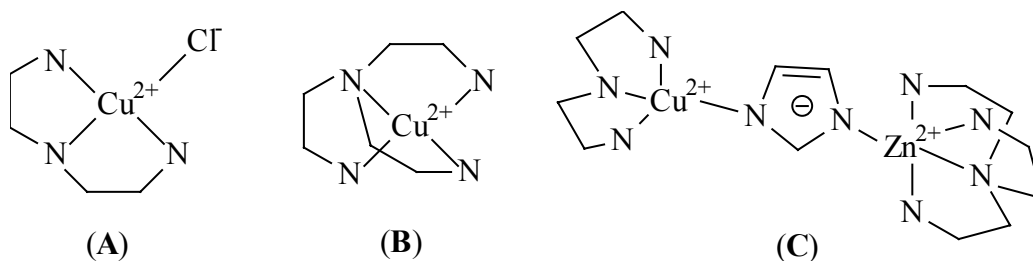
Duzzasztott Na-montmorillonit rétegei közötti hidrolízissel előállítottunk és többféle módszerrel jellemeztünk egy új interkalációs vegyületet, amelyben részlegesen hidratált  $\text{SnO}_2$  az interkalált anyag (*D31*, *D32*). Vizsgálataink bizonyították, hogy a gazdavidék kölcsönhatást nem elektrosztatikus erők, hanem O-H...O hidrogénhidak biztosítják. Az OH-csoportok a montmorillonittól származnak, az akceptor az  $\text{SnO}_2$  oxigénatomja. A hidrogénhidak száma, a hőkezelés hatására, a hőmérséklet emelésével csökken. A kötőerők gyengülésével kilazuló  $\text{SnO}_2$  kivándorol a rétegek közül az agyagásvány felületére, létrehozva egy olyan szilikátfelületet, amelyen finoman elosztatott  $\text{SnO}_2$  van. Az interkalált anyagban az ón kémiai állapotát nemcsak a szokásos  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer, hanem a még egyelőre ritkán használt szilárdfázisú  $^{119}\text{Sn}$  M(agic)A(ngle)S(pinning) NMR spektroszkópiával is jellemeztük.

Szerves komplexek immobilizálása megkísérelhető úgy is, hogy az előre elkészített

komplexet adszorbeáltatjuk pórusos anyagra. Így jártunk el Fe(III)–imidazol, Fe(III)–L-hisztidin, Co(II)–imidazol és Cu(II)–imidazol komplexek heterogenizálása során, amikoris montmorillonit rétegei közé, illetve AlMCM-41 pórusaiba vittük be a komplexeket, amelyek ott megkötődtek (*D33, D34*). A felületen gyengén, van der Waals erővel rögzített komplexet oldószeres mosással eltávolítottuk. Az Fe(III)-komplexek a mosás során hidrolizáltak, így azok heterogenizálása ezzel a módszerrel nem sikerült. A Co(II)- és Cu(II)-komplexek esetén azonban az immobilizálás sikeres volt (*D34*). A rétegek között vagy a pórusokban és a felületen maradt komplex – minden valószínűség szerint – O-H...N (imidazol), illetve O-H...N és/vagy O-H...O (L-hisztidin) hidrogénkötések kialakulásával rögzült. A hidrogénkötés donorja a rétegszilikát, illetve a molekulaszita OH-csoportjainak oxigénatomja, az akceptor pedig a ligandumok nitrogénje (imidazol), illetve nitrogén- és/vagy oxigénatomja (L-hisztidin) voltak. Az immobilizált komplexek képesek voltak a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bontására, azaz kataláz aktivitást mutattak (*D34 – 1. táblázat*).

Cu(II)-aminosav komplexeket a fenti módszer egy variánsával kíséreltük meg szilikagél felületére kötni, illetve montmorillonit rétegei között rögzíteni (*D35*). Az immobilizált komplexeket úgy próbáltuk meg kialakítani, hogy először a ligandumokat adszorbeáltattuk, majd a gyengén kötött aminosavak lemosása után – a felületen, illetve a rétegek között maradt aminosav minden valószínűség szerint O-H...O hidrogénhidakkal kötődött meg – a már módosított gazdaanyagot rézsó oldattal mostuk, majd a rézionfelesleg lemosása után újra a ligandumot tartalmazó oldat következett, végül a ligandumfelesleget újra lemostuk. Infravörös mérések tanúsága szerint minden aminosav esetén (L-hisztidin, L-aszpartámsav, L-tirozin) sikerült a Cu–aminosav komplex kialakítása a montmorillonit rétegei között, de Cu(II)–hisztidin komplexet így nem tudtunk a szilikagél felületére kötni. A szilikagélen rögzített Cu(II)–L-tirozin komplex példáján megmutattuk, hogy az immobilizált anyag hőstabilitása megnő a hordozó nélküli komplexéhez képest: lényeges bomlás 573 K-ig nem következett be (*D35 – 4/b ábra*).

Az eukariótákban található Cu-Zn szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim funkcionális modellezése érdekében az enzim aktív helyéhez hasonló szerkezetű, önmagában is SOD-aktivitást mutató kétmagvú Cu-Zn-komplexet, illetve réztartalmú származékait (38. ábra) a fent leírt módszerhez hasonlóan rögzítettük szilikagélen (*D36*), illetve a Cu-Zn-komplexet montmorillonit rétegei között is (*D37*).



**38. ábra** A szuperoxid dizmutáz (SOD) enzim aktív helyét utánzó Cu-Zn-komplex kation (C) és réztartalmú származékai [(A) és (B)]

A komplexeket előre elkészítettük és a szilárd hordozóra adszorbeáltattuk, majd a gyengén kötött komplexet lemostuk. A felületen, illetve a rétegek között maradó komplex, az eddigiekkel analóg módon – minden valószínűség szerint – O-H...N hidrogénkötésekkel rögzül a hordozó(ko)n úgy, hogy bár az immobilizált komplex szerkezete kisebb-nagyobb mértékben torzul a hordozó nélkülihez képest, a koordinációs rendszer alapvetően nem változik meg. A torzulás azonban azt eredményezi, hogy a heterogenizált komplexek SOD-aktivitása nagyobb, mint a megfelelő homogén komplexeké. (A SOD-aktivitást a Beauchamp-Fridovich reakcióban mutatott 50%-os inhibícióval  $[IC_{50}]$  mérjük (*D37*) – minél kisebb ez az érték, annál nagyobb a SOD-aktivitás.) A szilikagélen immobilizált kétmagvú komplexé ( $IC_{50} = 6,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) egyenesen egy nagyságrenddel megnövekszik a homogén komplexéhez képest ( $IC_{50} = 69,1 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), és már csak egy nagyságrendnyire van az enzimétől ( $IC_{50} = 0,6 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ). Aktivitáscsökkenést tapasztaltunk akkor, ha a kétmagvú komplexet montmorillonit rétegei közé adszorbeáltattuk ( $IC_{50} = 91,0 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) (*D37*). Ez utóbbi nem túl meglepő, ha a komplex szerkezetét az immobilizálás nem nagyon befolyásolja, hiszen a szilárd hordozóval akadályozzuk a szubsztrát hozzáférését az aktív centrumhoz. (Ezzel együtt az immobilizálás hasznos lehet, hiszen a reakcióelegy könnyebben feldolgozható, a katalizátor egyszerűen kiszűrhető és – ha szükséges regenerálás után – újra felhasználható.) A drámai aktivitásnövekedés a szilikagélen rögzített komplex esetén annál inkább meglepő, hiszen azt jelzi, hogy ha a kétmagvú komplex koordinációs rendszerében nem is, de térszerkezetében jelentősen megváltozott az immobilizálás során. Ezt a változást az EPR spektrumok egyértelműen jelzik is (*D37 – 6. ábra és 1. táblázat*): a heterogenizálás után a szilikagél kétféle kétmagvú komplexet tartalmaz. Nagyobb mennyiségben olyat, amelynek szerkezete alig tér el, ha egyáltalán, a homogén komplexétől (ilyen a kétmagvú komplex szerkezete is a montmorillonit rétegei között immobilizálva), kisebb mennyiségben olyat, amelyben a spin-spin kölcsönhatás

gyenge, azaz a hordozó megnöveli a paramágneses centrumok távolságát. Ez a kisebb mennyiségben előforduló torzult szerkezetű immobilizált komplex a felelős a megnövekedett aktivitásért.



### **3. Elsődleges kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége**

#### **3.1. Ionos, illetve erősen poláris kovalens kötésű összetett rendszerek**

##### **3.1.1. Réteges szerkezetű anyagok, illetve heteropolisavak szintézise, szerkezete, szerkezetmódosítása és aktivitása**

###### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

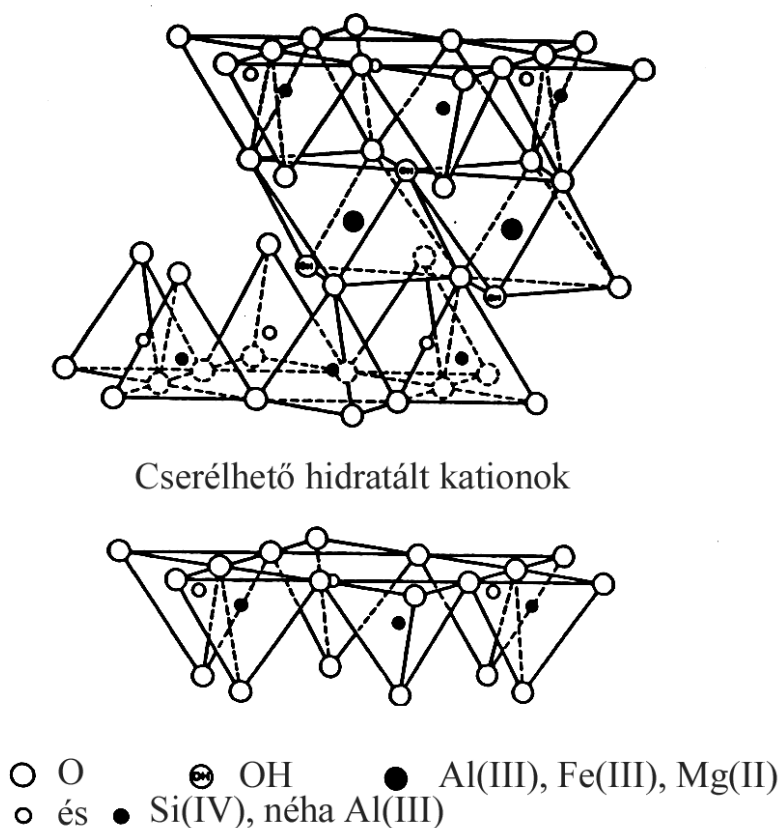
A réteges szerkezetű anyagok iránt az utóbbi időben rendkívüli módon megnőtt az érdeklődés. Ez nemcsak annak köszönhető, hogy képviselőik nagy számban fordulnak elő természetes körülmények között, és természetes állapotukban is értékes fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, hanem annak is, hogy rétegeik könnyen módosíthatók, a rétegek közötti tér megnövelhető, e térbe különféle vegyületek, ionok vihetők és ott rögzíthetők, kiszélesítve a felhasználhatósági palettát. Továbbá réteges szerkezetű anyagok több-kevesebb nehézséggel, de laboratóriumban is szintetizálhatók, és nemcsak a természetben előfordulókkal analóg anyagok, hanem eddig nem ismertek is. Ezek igen gyakran merőben új fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, tovább növelve a réteges szerkezetű anyagok felhasználási lehetőségeit [100-111].

A réteges szerkezetű anyagok szerkezetének, előállítási módjainak, sokrétű fizikai és kémiai tulajdonságainak teljességre törekvő ismeretetése itt nem célom, ezért a tárgyalást több szempontból is szűkíteni fogom. Mivel kutatási tevékenységünk főként szmektit típusú rétegszilikátok és néhány réteges kettős hidroxid szintézisére, szerkezetvizsgálatára, szerkezetmódosítására és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatára terjedt ki, itt e szűkebb területen mások által elért főbb eredmények és néhány problémás kérdés ismertetésére szorítkozom.

###### Rétegszilikátok és kitámasztott rétegszilikátok

A természetes eredetű réteges szerkezetű agyagásványok fontos képviselője a rétegszilikátok családja [112]. E család jónéhány alcsoportra oszlik, amelyek azonban megegyeznek abban, hogy rétegeik  $\text{SiO}_4$  tetraéderez és  $\text{AlO}_6$  oktaéderez alrétegekből épülnek fel. A rétegek a tetraéderek, illetve oktaéderek közös oxigénjein keresztül

kapcsolódnak egymáshoz. Az összekapcsolódó rétegek milyensége és száma szerint különböztetjük meg az alcsoportokat. Az egyik gyakran előforduló és általunk a leggyakrabban használt rétegszilikát, a 2:1, ún. dioktaéderes szerkezetű, a szmektit alcsoportba tartozó montmorillonit. A montmorillonit egy rétegét két tetraéderes alréteg közé zárt oktaéderes alréteg alkotja. Az oktaéder középpontjában lévő Al(III)-iont izomorf módon kicserélheti azonos vegyértékű [pl. Fe(III)], vagy esetenként alacsonyabb vegyértékű [pl. Mg(II)] ion. A tetraéderes Si(IV)-iont pedig alumínium(III)-ion helyettesítheti. E csere igen gyakran megtörténik, ennek következtében a rétegek negatív töltésűek lesznek. A negatív töltést kationok kompenzálják, amelyek az esetek többségében részlegesen hidratált egyszerű kationok, pl. Na(I)-, illetve Ca(II)-ionok. Mindezekből következően a montmorillonit kationcserélő tulajdonságú agyagásvány (39. ábra).



**39. ábra** A montmorillonit rétegszerkezetének sematikus vázlata

E rétegszerkezetű anyag bizonyos folyadékokban, például vízben megduzzad, a rétegek közötti tér megnő, az ott lévő ionok hozzáférhetősége nagyobb lesz, az ioncsere

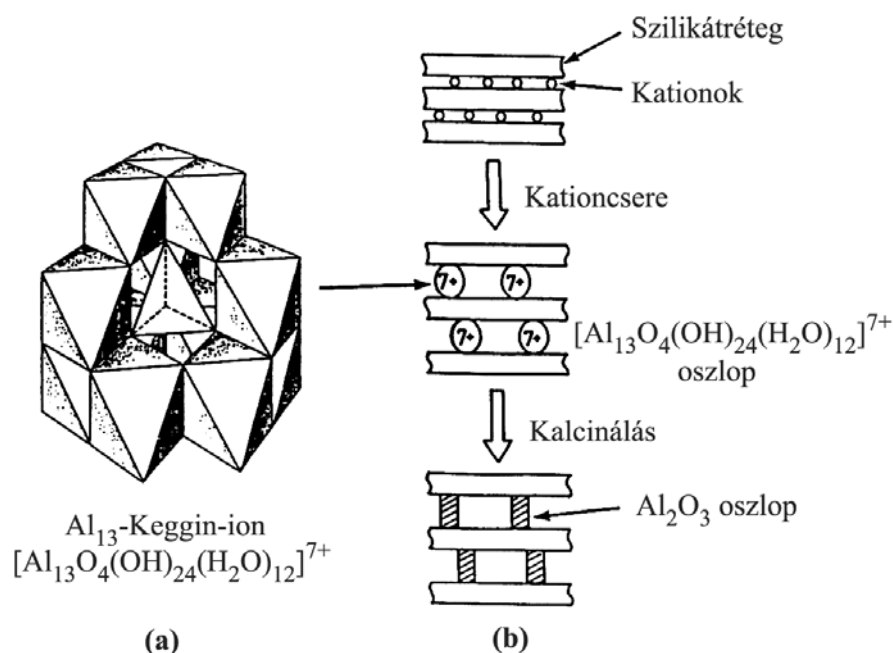
könnyebbé válik. A diszperziós közeg eltávolítása után a duzzadás megszűnik, a rétegek közi tér az eredeti méretre szűkül. Nyilvánvalóan, ha a kitágult rétegek közi teret meg tudnánk őrizni az oldószer eltávolítása után is, valamint a rétegek közi térbe reaktív csoportokat tudnánk bevinni, akkor olyan potenciális katalizátort kaphatnánk, amely nagymolekulák különféle irányú kémiai átalakításaira hasznosítható lenne.

Ismert, hogy a montmorillonit mindenfajta módosítás nélkül is savas tulajdonságú anyag. Savval mosva a savas centrumok száma megnövelhető, igaz, ennek ára a kristályszerkezet részleges megrongálódása (K-10 montmorillonit). Mindazonáltal, a montmorillonit és különféleképpen módosított változatai gyakran használt savas katalizátorok [108].

A rétegek közi tér megőrzésére, a rétegek kitámasztására nagyméretű kationok ioncserével történő bevitele kínálgatik [100-105]. Ez könnyen megtehető a montmorillonit duzzasztott állapotában, ha vannak ilyen ionjaink. A célra elvileg mind nagyméretű szervetlen, mind szerves kationok megfelelőek lehetnek. Ha nagyméretű kationt viszünk a szerkezetbe, akkor kalcinálás után kapunk egy kvázi-kétdimenziós szerkezetet, feltéve, ha a kitámasztott szerkezet nem omlik össze a hőkezelés hatására. Az így nyert anyag nagy átmérőjű pórusrendszerrel rendelkezik, tehát beléphetnek viszonylag nagyméretű molekulák a szerkezetbe, ott átalakulhatnak, majd eltávozhatnak. A kitámasztó ion változtatásával sokfajta reakció elősegítésére tehetjük alkalmassá a kitámasztott rétegszilikátot. A savas helyek koncentrációjának növelésén kívül a rétegek közi térbe vihetünk redoxi tulajdonságokkal rendelkező ionokat is, így savkatalizált reakciókon túl vagy azokkal együtt, redoxi reakciók végrehajtására is lehetőség nyílgat. A katalizátorkénti alkalmazásnak a kitámasztott rétegszilikát termikus, illetve hidrotermális stabilitása határt szabhat, hiszen a kitámasztott szerkezet általában 800–900 K környékén összeomlik. Még kisebb a termikus és hidrotermális stabilitás, ha kitámasztásra szerves kationt használunk. Így – természetesen – a katalizátorkénti felhasználás lehetősége csökken. Ám, ha sikerül optikailag aktív szerves vegyület kationját használni kitámasztásra, akkor nem túl magas hőmérsékletű enantioszelektív reakciók katalizálására lehetőség nyílgat, és/vagy az anyag használható lehet királis molekulákat tartalmazó elegyek összetevőinek analitikai és preparatív szétválasztására [113]. A rétegszilikát molekuláris "bőröndként" is szolgálhat: a benne elektrosztatikusan tárolt molekulák kiralitását megörzi [114].

Bizonyos szervetlen sók, például  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Fe(III)-acetát}$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  ellenőrzött pH-jú hidrolízisekor a hidrolízis csak részlegesen következik be [100-105], és az oldatban olyan kationok lesznek, amelyek több mint egy fémiont, hidroxidionokat, vízmolekulákat stb. tartalmaznak szigorúan rendezett szerkezetben, amely szerkezetet poláris kovalens kötések tartanak össze. Mivel az  $\text{AlCl}_3$  részleges hidrolízisével nyert, ún. Keggin-ion szerkezete a leginkább ismert [115], valamint a Keggin-ion ioncseréje a rétegszilikátba adja a leggyakrabban használt savas alapkatalizátort, amely igény szerint tovább módosítható, itt is a Keggin-szerkezet tárgyalása köré csoportosítom mondandómat.

A Keggin-szerkezetű polihidroxi-alumíniumion egy középponti helyzetű tetraédertől és ahhoz élekkel kapcsolódó tizenkét oktaédertől áll. A tetraéder és az oktaéderek középpontjában találhatók az alumíniumionok, a rácspontokban pedig oxidanionok, illetve vízmolekulák vannak. A szerkezetet is tükröző összegképlet  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , a térszerkezet pedig a 40/(a) ábrán látható.



**40. ábra** Az (a)  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion szerkezete és (b) a rétegitámasztás folyamata

Az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion pl. szulfát- vagy szelenátsóként kristályosítható, és műszeres módszerekkel vizsgálható. Egykristály röntgendiffrakcióval például meghatározták a 40/a ábrán már bemutatott pontos kristályszerkezetét [116]. Az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion kristályosításával, a szerkezetmeghatározás kivételével nemigen szoktak foglalkozni,

ioncserére az iont tartalmazó oldatot szokták használni, közvetlenül az  $\text{AlCl}_3$  részleges hidrolízisét követően. Az ioncsere eredményeként létrejön a kitámasztott szerkezet, amely a hőkezelés során vizet veszít, és kialakul a végleges, savas centrumokat tartalmazó, alumínium-oxid oszlopokkal kitámasztott, 0,8 nm körüli pórusátmérővel rendelkező katalizátor (40/b ábra). A hidrolízis során a Keggin-ion oligomerizálódhat és dimerek, trimerek éppúgy lehetnek az alumínium-oxid oszlopok prekursorai, mint a monomerek [117, 118]. Hasonlóképpen kialakuló, de más só részleges hidrolízisével létrejött nagyméretű kationok ioncseréjével kialakított rétegszilikátok leírását is tartalmazzák eredeti cikkek és összefoglaló közlemények egyaránt [100-105]. Ezekben az esetekben azonban többnyire jóval kevesebbet tudunk a kitámasztó polihidroxikation pontos térszerkezetéről, a kitámasztott rétegszilikát stabilitási viszonyairól, és persze nyitva áll a lehetőség más ionokkal vagy más módon végrehajtott rétegitámasztásra is.

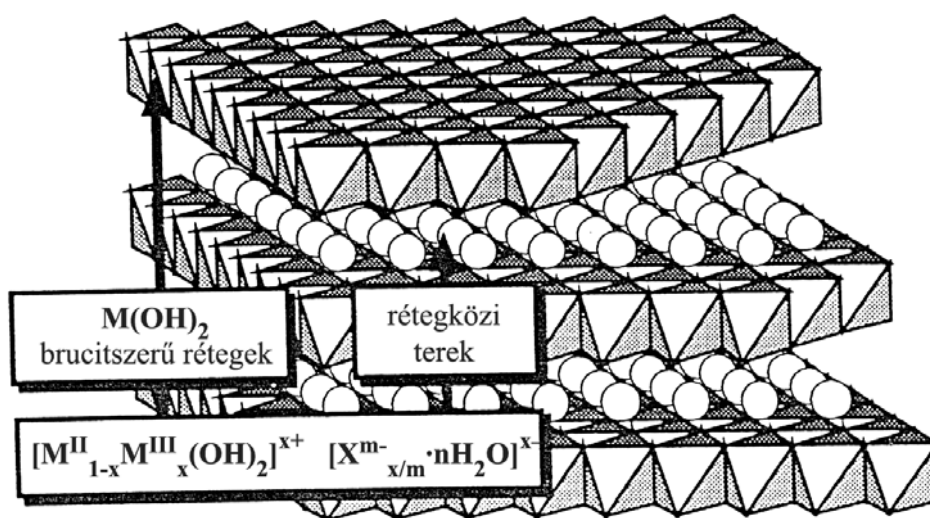
Amint azt már az előbbieken említettem, az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion szerkezete elvileg módosítható. Az alumíniumionok – izomorf módon – akár az oktaédes, akár a tetraédes pozíciókban vegyértékváltó, azaz potenciálisan redoxi tulajdonságú ionokra cserélhetők. Létezik olyan irodalom (szabadalom), amely szerint lényegében minden átmenetifém-ionnal kicserélhető akár a tetraédes, akár az oktaédes helyzetű alumíniumion [119]. Bár jó lenne, ha így lenne, hiszen így vegyértékváltó ionok közben tartható módon lennének bevihetők a kitámasztott rétegszilikát oszlopaiba, mégis valószínűtlen, hogy ez minden átmenetifém-ionra igaz lenne. Sok esetben elegendő az átmenetifém-ion és a helyettesítendő alumíniumion méreteit (pl.  $r_{\text{Cr(III),okt}}: 0,76 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Al(III),okt}}: 0,68 \text{ nm}$ ) összevetni ahhoz [120], hogy kételyeink támadjanak, és szükségesnek érezzük az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion és az átmenetifém-iont föltehetőleg valahol tartalmazó, az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ionnal rokon kitámasztó ion összehasonlító vizsgálatát. Ilyen típusú vizsgálatok azonban csak elvétve készültek. Ezek során bebizonyosodott, hogy a  $\text{Ga}^{3+}$  [117, 121-123] és a  $\text{Ge}^{4+}$ -ionok [124] valóban képesek a tetraédes pozíciójú alumíniumionok izomorf helyettesítésére. Az esetek döntő többségében azonban a már elkészült kitámasztott rétegszilikátot vizsgálták, leginkább kalcinálás után, amikor már nem lehet megmondani, hogy az átmenetifém-ion hogyan és milyen pozícióban került eredetileg a kitámasztott rétegszilikátba.

Akár egyfajta fémiont, akár izomorf szubsztitúciót vagy együttes hidrolízist követően két- vagy többfajta fémiont tartalmazó polihidroxi kationnal végrehajtott kitámasztás után jönnek létre katalizátoraink, sokfajta reakció elősegítésére használhatók fel [125]. Ugyan az eredeti reményt, amely a nagy szénatomszámú szénhidrogén-maradékok krakkolása volt, ezek az anyagok – nem elegendő termikus és hidrotermális stabilitásuk miatt – nem váltották be, mégis potenciálisan jól alkalmazhatók a finomvegyszer-iparban. Egyaránt képesek lehetnek sav-bázis és redoxi reakciók katalizálására nagy molekulák esetén úgy, hogy alakszelektív tulajdonságaik miatt kedvezően befolyásolják az átalakulás szelektivitását.

#### Réteges kettős hidroxidok, kitámasztott réteges kettős hidroxidok és heteropolisavak

A szimmetria kedvéért (is), érdekes lehet megvizsgálni az anioncserélő rétegvegyületek szerkezeti tulajdonságait, szerkezetmódosítási lehetőségeiket és katalitikus sajátságait [106-109]. Ezeket az anyagokat, a kationcserélő rétegszilikát elnevezéssel analóg módon szokták – helytelenül – anioncserélő rétegszilikátoknak is nevezni, bár pontos nevük anioncserélő réteges kettős hidroxidok. Vannak ugyan természetes körülmények között is előforduló képviselőik, felhasználás céljára mégis inkább szintetizálni szokták őket. Alapképviselőjük a hidrotalcit, amely  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (brucit) alapú, és a  $\text{Mg}(\text{II})$ -ionok egy részét  $\text{Al}(\text{III})$ -ionok helyettesítik. A réteg szerkezete ettől nem sérül, de pozitív töltésű lesz, amely töltéseket a rétegek között elhelyezkedő részlegesen hidratált egyszerű anionok kompenzálják. Általánosságban a hidrotalcit szerkezetű réteges kettős hidroxid leírható a  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{X}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  ( $1 > x > 0$ ) képlettel. A jellemző szerkezet a 41. ábrán látható.

A réteges szerkezet hőkezelés hatására összeomlik, amorf keverécoxiddá válik. Újrahidratálás esetén a rétegszerkezet többé-kevésbé helyreáll, egyesek közlemények szerint [126, 127] pontosan ugyanolyan lesz, mint amilyen kalcinálás előtt volt. Akár így van, akár nem, a kalcinált keverécoxid sok hibahelyet tartalmazó, alapvetően bázikus tulajdonságú katalizátorként is felhasználható anyag.

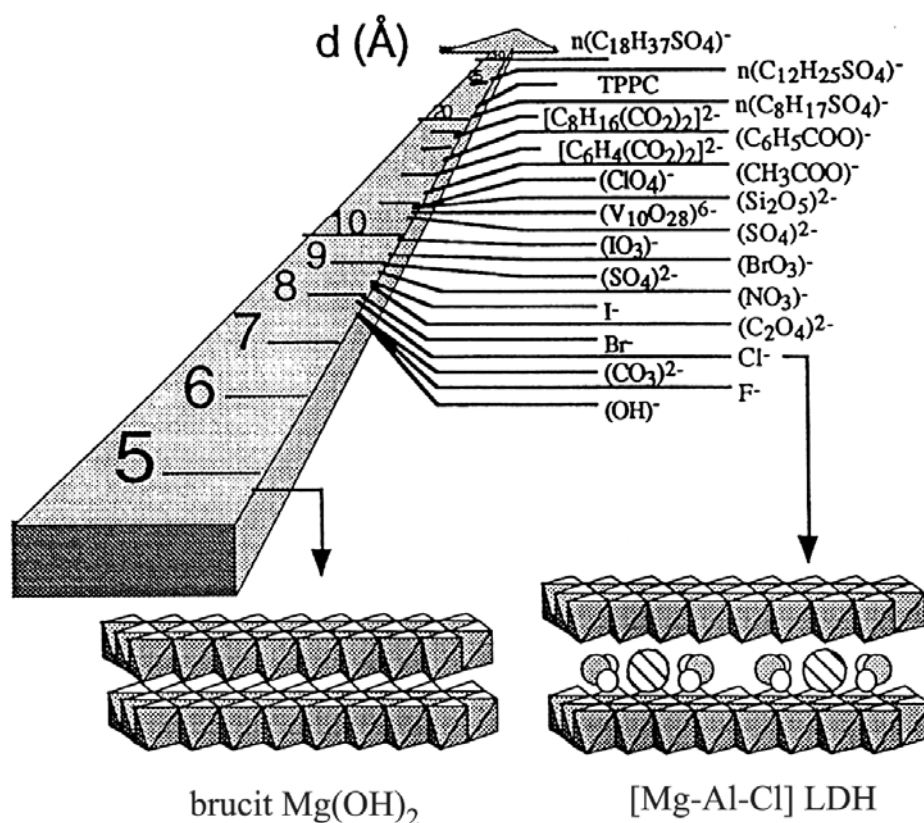


**41. ábra** A réteges kettős hidroxid szerkezeti vázlata ( $1 > x > 0$ )

Nyilván a nem kalcinált kettős hidroxid is bázikus, de szabályos szerkezete miatt rosszabb katalizátor, mint kalcinált változata, ráadásul kisebb felületű is, hiszen a kis rétegtávolság miatt a nagy belső felületek nem hozzáférhetők a reaktánsmolekulák számára.

A felületnövelés egy kézenfekvő módja itt is a kitámasztás lenne, ráadásul a kitámasztó nagyméretű anionnal az alapszerkezetnek köszönhető bázikus centrumokon túl, például a kitámasztott rétegszilikátokhoz hasonlóan, redoxi helyek is bekerülhetnének a katalizátorba [125]. A nagyméretű anionokkal történő kitámasztás megvalósítható, sajnos azonban nem annyira egyszerűen, mint a polihidroxi-kationokkal végrehajtott rétegitámasztás a montmorillonit esetén [126, 127]. A kettős hidroxidok vizes oldatban nem duzzadnak, így közvetlen kitámasztásuk nagyméretű szerves anionokkal az általános vélekedés szerint nem lehetséges. A rétegek szétesésztatására általában hosszú szénláncú karbonsav-anionokat alkalmaznak [128, 129]. Ekkor a rétegtávolság jelentős mértékben megnő, de a kapott kitámasztott szerkezet egyáltalán nem bírja a hőterhelést. Ennek ellenére az ilyen szerkezeteknek is lehet létjogosultságuk, hiszen szerepelhetnek szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleteken lejátszódó folyamatok katalizátoraiként. Királis szerves anionnal történő kitámasztás esetén alkalmazhatók enantioszelektív

folyamatok katalizátoraiként (persze megintcsak nem túl magas hőmérsékleteken), valamint, elvileg királis elegyek szétválasztására is.



**42. ábra** A kettős hidroxid (LDH – layered double hydroxide) rétegeinek kitámasztásával elérhető rétegtávolság

Ha nagyobb termikus és hidrotermális stabilitású anyag készítése a cél, akkor a szerves anionos pillért szervesetlen anionra cseréljük. Nyilván valamilyen összetett anion bevitele a cél. Így a kettős hidroxid belső felülete, vele a bázikus helyek hozzáférhetővé válnak. A különféle ionok becserélésével elérhető a rétegtávolság szabályozása. A lehetőségek részleges összefoglalása a 42. ábrán látható [109]. Az összefoglalás csak részleges, mert az ábra – többek mellett – izopolisav-anion cserélésével kapott rétegtávolságokat ábrázol, és nem tudunk meg semmit arról, hogy mekkorák a rétegtávolságok, ha heteropolisav-anionokat alkalmazunk kitámasztóként. Pedig mindkét fajta szervesetlen anion szóba jöhet, hiszen nemcsak a savformák, de sóik is, saját jogukon is kiváló katalizátorok [130-135]. Különösen a heteropolisavak nagy méretűek, termikus és



hidrotermális stabilitásuk jó, és sokuk lehet savas és redoxi katalizátor egyaránt. Anionos formában savas tulajdonságaikat elveszítik, de redoxi katalitikus centrumokat képezhetnek a kitámasztott szerkezetekben is. Többféle szerkezetben kristályosodhatnak, amelyek egyike a már ismert Keggin-szerkezet (valójában több, egymással izomer Keggin-szerkezet létezhet) [135]. Az értekezéshez vezető munka során csak Keggin-szerkezetű heteropolisavakkal foglalkoztunk, és használtuk savas és redoxi tulajdonságaikat egyaránt. Anionjaik beépítése kettős hidroxidokba sajnos nem sikerült, ám izopolisav-anionokkal kitámasztott kettős hidroxid készítését megvalósítottuk.

### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

#### Szervetlen ionokkal kitámasztott rétegszilikátok

Az egy fémet tartalmazó kationos kitámasztott rétegszilikátok – a továbbiakban PILC (pillared layer clay) – tulajdonságainak tanulmányozásakor különféle módszerek együttes felhasználásával igazoltuk a kitámasztás sikerességét, figyelemmel kísértük a kitámasztott szerkezet kialakulását, valamint szétesését, és szakaszokra bontottuk a gazda rétegszilikát és a vendég polihidroxi kation vízvesztési folyamatait. A kitámasztó ion szétesésének (azaz a szilikátrétegek közötti távolság csökkenésének) hőmérsékletfüggése alapján a PILC-eket két jól megkülönböztethető csoportba soroltuk. Az Al-PILC, a Ti-PILC, a Zr-PILC és a Cr-PILC tartoznak abba a csoportba, amely a 373 K környékén befejeződő dehidratálódás után (az adszorpciós víz eltávozása) – a kitámasztó kationtól függően eltérő szélességű hőmérséklettartományban – szerkezetállandóságot mutat (*D38 – 2/a ábra*). A kitámasztó polikation dehidratálódása és így a kitámasztott szerkezet szétesése csak további hőmérsékletemelésre következik be. A Fe-PILC és Sn-PILC (ez utóbbi esetben a kitámasztás nem ioncserével történt, amint azt a 3.1.1 fejezetben már tárgyaltuk) a hőmérséklet növekedésével, a kitámasztott szerkezet összeomlásáig folyamatos dehidratációt szenvednek (*D38 – 2/b ábra*). Az elektrosztatikus erőkkel összetartott vendég–gazda rendszerek jellemzésére felhasznált technikák felölelték a termogravimetriát, a röntgendiffrakciót, az infravörös, a  $^{29}\text{Si}$  és  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spektroszkópiát, valamint az előkezelési hőmérséklet függvényében végzett BET felületméréseket (*D38, D39*).

A leggyakrabban vizsgált PILC kitámasztó kationjaként, az  $\text{AlCl}_3$  részleges hidrolízisekor képződő,  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-iont használják. Széles körben elterjedt az a nézet,

hogy Fe,Al-PILC és Cr,Al-PILC készíthető úgy, hogy az  $\text{Al}_{13}$ -Keggin-ion tetraédes és oktaédes pozícióiban az alumíniumot izomorf módon helyettesítjük  $\text{Fe}^{3+}$ -, illetve  $\text{Cr}^{3+}$ -ionnal az együttes hidrolízis és kitámasztás (azaz ioncsere) során. Rámutattunk, hogy a megközelítés helytelen, az izomorf szubsztitúció lehetőségének vizsgálatakor nem a kitámasztott rétegszilikátot, hanem a Keggin-iont kell vizsgálni.

Az irodalomban közöltek elemzve arra a felismerésre jutottunk, hogy a vas-alumínium izomorf helyettesítésre csak akkor lehet esély, ha nem a szokásos  $\text{FeCl}_3$ -t, hanem  $\text{FeCl}_2$ -t használunk az  $\text{AlCl}_3$ -dal történő együttes hidrolízisre. Az  $\text{Al}^{3+}$ -ionok meggyorsítják a  $\text{FeCl}_3$  hidrolízisét, melynek során a  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok akagenit ( $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ) formájában leválnak. Az *in situ*  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  oxidáció lelassítja a  $\text{Fe(III)}$ -só hidrolízisét, időt biztosítva a vas(III)-ionok esetleges beépülésére.

$^{27}\text{Al}$  folyadék- és szilárdfázisú kvantitatív MAS NMR, infravörös és  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spektroszkópiával, valamint a kristályosított Keggin-szulfát újraoldás utáni kémiai analízisével bizonyítottuk, hogy az  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ -)Keggin-ionban sem az oktaédes, sem a tetraédes helyzetű alumínium nem helyettesíthető sem  $\text{Fe}^{2+}$ -ionból *in situ* képződő  $\text{Fe}^{3+}$ -, sem  $\text{Cr}^{3+}$ -ionokkal (*D40, D41*).

Bár az izomorf vas-alumínium vagy króm-alumínium szubsztitúció nem megy végbe a kitámasztó ionban, kontrollált összetételű sókeverék részleges hidrolízisével kapott polihidroxi kationokkal történő ioncsere alkalmas nanoméretű, mátrixban (esetünkben ez Na-montmorillonit) rögzített klaszterek (esetünkben ezek  $\text{Fe(III)}$ - vagy  $\text{Cr(III)}$ -oligo-hidroxidok) létrehozására és stabilizálására.

A különféle módon módosított agyagásványok savkatalizálta reakciókban mutatott aktivitásának tanulmányozásakor azt tapasztaltuk, hogy a  $\text{Fe}^{3+}$ -iontartalom növelése fokozza mind az ioncserélt, mind a kitámasztott rétegszilikátok reakcióképességét. E kísérleti tényt a Brønsted-savas centrumok megnövekedett mennyiségének tulajdonítottuk.

A  $\text{Cr}^{3+}$ -ionokkal módosított agyagásványok, az ioncserélt, a Cr-polihidroxi- és a Cr,Al-polihidroxi kationokat tartalmazók egyaránt aktívnak bizonyultak egy alkohol, az 1-fenilpropán-1-ol oxidációs reakciójában (*D41 – 9. ábra*).

### Réteges kettős hidroxidok, heteropolisavak és kitámasztott réteges kettős hidroxidok

A megfelelő sók kontrollált pH-jú hidrolízisével előállítottunk Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al és Zn-Cr réteges kettős hidroxidokat (*D42*, *D43*). A kapott réteges kristályos anyagokat és kalcinált formáikat jellemeztük röntgendiffrakcióval (kalcinálás előtti rétegtávolság-meghatározás), elektronmikroszkópiával (kalcinálás előtt és után), BET felületméréssel, CO<sub>2</sub>-adszorpcióval és a but-1-én kettőskötés izomerizációs reakciójával. Az utóbbi háromfajta mérést kalcinálás után végeztük. Megmutattuk, hogy Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al és Zn-Cr kettős hidroxidok kalcinálásával létrehozhatók sok hibahellyel rendelkező, kettős oxidkatalizátorok, amelyek egymástól eltérő erősségű bázikus centrumokat tartalmaznak. Ez a megállapítás nemcsak a fenti, hanem minden valószínűség szerint más kettős hidroxidokra is érvényes.

Szilárdfázisú <sup>27</sup>Al MAS NMR spektroszkópiával és röntgendiffrakciós mérésekkel kimutattuk, hogy a kettős hidroxidok kalcináláskor összeomlott réteges szerkezete, az irodalomban leírtakkal ellentétben, csak részlegesen állítható vissza nem extrém hosszú ideig (hetekig) tartó rehidratálással (*D43 – 1.-4. ábrák*).

A kettős hidroxidok kitámasztására alkalmasnak tűntek a heteropolisav-anionok. Az alapvegyületek, a heteropolisavak közül csak néhány Keggin-szerkezetű sav szerkezeti és aktivitási tulajdonságainak vizsgálatával foglalkoztunk. Tanulmányoztunk csak savas tulajdonságú (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) (*D44*) és redoxi sajátsággal is rendelkező (H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) (*D45*, *D46*) heteropolisavat egyaránt. A SiO<sub>2</sub>-hordozós heteropolisavak aktívak voltak bután-2,3-diol dehidratációs és pinakol-átrendeződési reakciójában úgy, hogy a heteropolisav Keggin-szerkezete a hordozón megmaradt (*D44 – 1. és 2. ábra*), és a működő katalizátoroknak integráns részét alkották irreverzibilisen adszorbeálódott reaktánszerű szénhidrogén-maradékok (*D44 – 3. ábra*). A redoxi sajátságokkal is rendelkező H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> különféle oldószerekben végrehajtott redukciójakor UV-VIS és EPR spektroszkópiák alkalmazásával megmutattuk, hogy a redukált forma oldószermolekulákkal történő koordinációja az acetone, etanol, bután-1,4-diol, acetonitril, dimetil-szulfoxid oldószersorozatban csökken, míg <sup>95</sup>Mo NMR és molekulamodellizációs módszerek szerint a dimetil-szulfoxid koordinálódik a legerősebben az oxidált heteropolisav MoO<sub>6</sub> oktaédereinek (*D46 – 5. és 6. ábra*).

Bár heteropolisav-anionokkal a kettős hidroxidok rétegeit kitámasztani nem tudtuk, sikeresek voltunk azonban nagyméretű szerves anionok (dodecil-szulfát, tereftalát),

izopolisav-anion ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ), illetve összetett szerves anionok ( $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) beépítésével (*D43 – 1. táblázat, 8.–12. ábrák*). A kitámasztott szerkezeteket jellemeztük termikus módszerekkel, röntgendiffrakcióval, BET felületméréssel és infravörös spektroszkópiával. Megmutattuk, hogy az irodalomból jól ismert tandem kitámasztási technikán túl (ioncsere először nagyméretű szerves anionokkal, ezt követően a szerves anionokkal való kitámasztás *in situ* technikával is sikeres lehet (a kitámasztó anion oldatát a kettős hidroxid szintéziselegyébe adagoljuk), illetve bizonyos esetekben a kitámasztó szerves anion közvetlenül is becserélhető a gazda kettős hidroxidba.

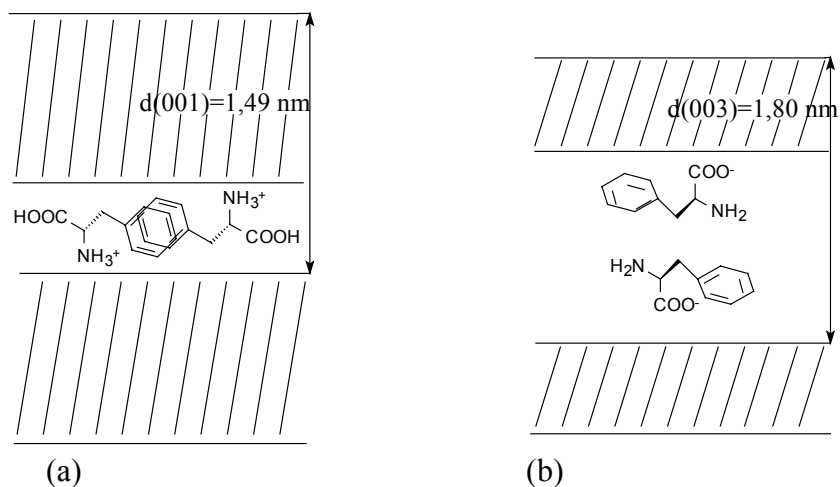
#### Ioncserevel készült összetett szerves-szerves anyagok: aminosavakkal kitámasztott rétegvegyületek

Ha rétegszerkezetű anyagokat szerves ionokkal támasztunk ki, akkor a létrejövő összetett anyagok katalitikus felhasználása kis hőstabilitásuk miatt ugyan korlátozott, de a kompozitok különleges tulajdonságokat mutathatnak, főként az interkalált szerves ion szerkezeti sajátágaiból adódóan. Aminosavak (glicin, L-alanin, L-hisztidin, L-lizin, L-metionin, L-triptofán, L-tirozin, L-fenilalanin) protonált (*D47, D48*), illetve az utolsó kettőnek felsorolt aminosav deprotonált formáinak ioncserejével, gazdaanyagként montmorillonitot, illetve Zn-Al réteges kettős hidroxidot (LDH) használva (*D47*) előállítottunk, jellemeztünk és modelleztünk eddig nem ismert szerves-szerves kompozitokat. Néhány szerkezeti modell a 43. és 44. ábrán látható.

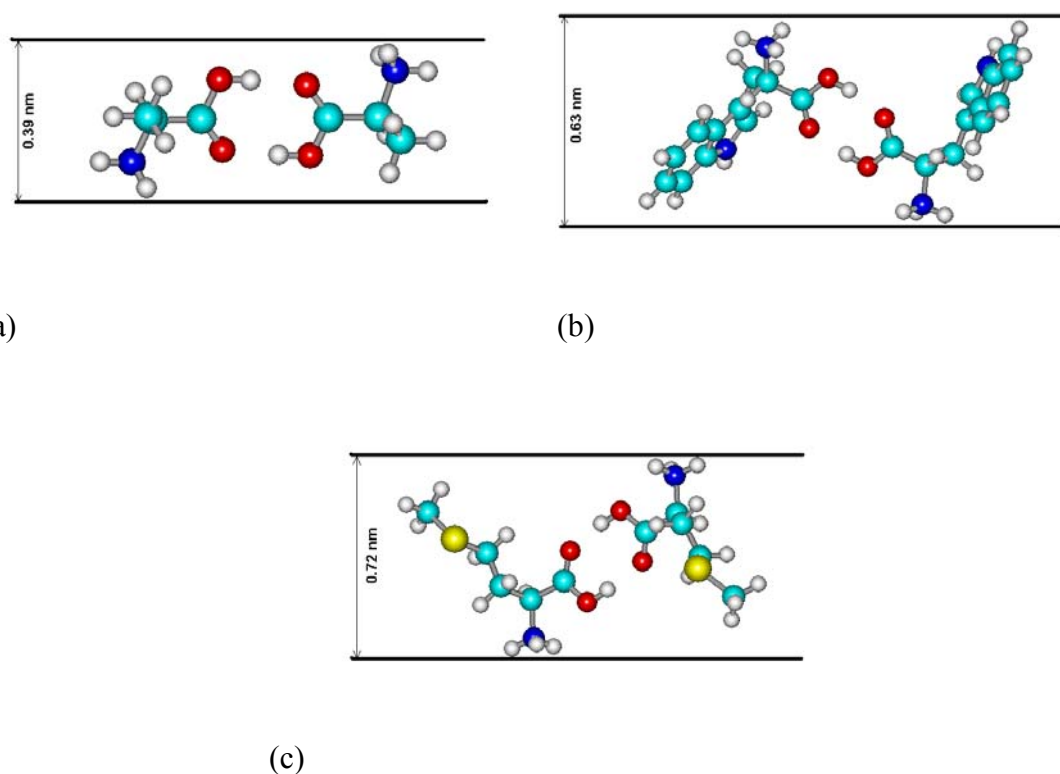
Ezek az anyagok a rétegek közötti térben királis környezetet biztosítva alkalmasak lehetnek (szobahőmérséklet közelében) enantioszelektív reakciók elősegítésére, optikailag aktív vegyületek elegyeinek szétválasztására, illetve az ionok "becsomagolásával" meggátolhatjuk a racemizációt, ha az a további felhasználáskor nem kívánatos [114].

Az összetett szerves-szerves anyagokat ellenőrzött pH-n, egyszerű ioncserevel szintetizáltuk. Hőstabilitásukat termikus módszerekkel, szerkezetüket röntgendiffrakcióval, BET felületméréssel és infravörös spektroszkópiával jellemeztük. Az interkalált ionok valószínű elhelyezkedését a rétegek közötti térben az AM1 szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel modelleztük. Mindezek szerint a kitámasztás sikeres volt: a kitámasztó oszlop montmorillonit esetén egyetlen protonált aminosav ionból (illetve dimerjéből), Zn-Al LDH esetén két deprotonált aminosav ionból (illetve dimerjeiből) áll (*D47, D48*). A kitámasztott

szerkezetek hőstabilitása, ahogy azt vártuk is, csekély volt (*D49*).



**43. ábra** Az interkalált L-fenilalanin szerkezeti modelljei: (a) a protonált forma montmorillonitban, (b) a deprotonált forma Zn-Al réteges kettős hidroxidban



**44. ábra** A protonált (a) L-alanin (b) L-triptofán és (c) L-metionin dimerek szerkezeti modelljei montmorillonitban interkalálva

### 3.1.2. Ionos kötással hordozóra rögzített komplexek készítése, jellemzése és tesztelése oxigéntranszfer reakciókban

#### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

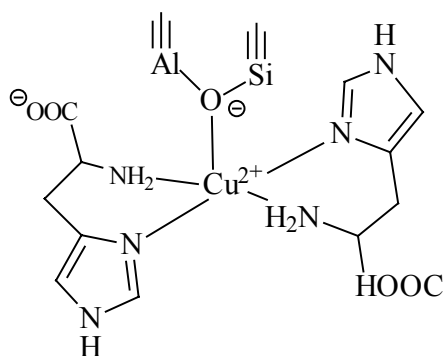
Amint azt a korábbiakban már részletesebben tárgyaltuk (2.2. alfejezet, 43. oldaltól kis szünetekkel a 47. oldalig), megfelelő szerkezetű komplexek immobilizálásával enzimutánzó katalizátorok készíthetők, melyeknél sokszor jelentős aktivitás- és szelektivitásnövekedés tapasztalható. Ha mégsem, a katalizátor stabilitása szinte mindig megnövekszik, és a heterogenizált katalizátor újrafelhasználhatósága is többnyire jobb, mint a megfelelő homogén katalizátoré. Az immobilizálás többféleképpen történhet, például ioncserével is. Ebben az alfejezetben az ilyen módon, azaz ionos kötással szilárd felületre rendezett komplexekkel foglalkozunk. Akárcsak a már említett alfejezetben itt is az immobilizált komplexekről gyűjtöttünk szerkezeti információkat és teszteltük oxigéntranszfer tulajdonságaikat egyrészt a  $\text{H}_2\text{O}_2$  bontásával (kataláz aktivitás), másrészt a szuperoxid gyökkanion dizmutációs reakciójával (szuperoxid dizmutáz aktivitás), pontosabban annak inhibíálásával (Beauchamp-Fridovich tesztreakció – az  $\text{IC}_{50}$  [ $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ] érték meghatározása). A 2.2. alfejezetben tárgyalt komplexeken túl, ioncserével rögzítettünk, pontosabban a központi ion szerkezetbe cserélése után kialakítottunk  $\text{Cu(II)}$ -L-hisztidin komplexet is.

#### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

Nagy és tartós aktivitású és szelektivitású katalizátorok kifejlesztése érdekében többféle módszerrel, így ioncserével is próbáltunk "enzimutánzó" összetett anyagokat készíteni. Montmorillonit rétegei között, illetve AlMCM-41 csatornáiban ioncserével immobilizáltunk vas-, réz-, illetve kobalttartalmú imidazol-, illetve hisztidinkomplexeket úgy, hogy először a központi ionnal végeztük el az ioncserét, majd az így kapott gazdaanyagokhoz a ligandumokat hozzáadva építettük ki a megfelelő komplexet (*D33*, *D34*, *D50*). Ezt neveztük *in situ* módszernek az idetartozó közleményekben. A kétmagvú  $\text{Cu(II)}$ -dietiléntriamino- $\mu$ -imidazolátó- $\text{Zn(II)}$ -tris(2-aminoetil)amin perklorát komplex immobilizálása pedig a komplex kation ioncseréjével történt montmorillonitba, illetve AlMCM-41-be (*D37*, *D51*).

Az interkalációs vegyületeket termikus módszerekkel, BET felületméréssel,

infravörös és ESR spektroszkópiával jellemeztük. A mérések és irodalmi eredmények alapján a montmorillonitban ioncserével immobilizált Cu-hisztidin komplexre adtunk egy szerkezeti modellt is, amely szerint a Cu(II)-ion koordinációja öt, a geometriai elrendeződés négyzetes piramis, a két hisztidin molekula kétfogú ligandumként koordinálódik az aminos csoport nitrogénjén, illetve az imidazolgyűrű egyik nitrogénjén keresztül (45. ábra). Az ESR spektrumok alapján ez a főkomponens, amelyet kísér egy hidrogénkötéssel rögzített négyes koordinációjú Cu-hisztidin komplex, amelyben a kétfogú ligandumként szereplő aminosav koordinációs módja ugyanaz, mint a főkomponensben.



**45. ábra** A montmorillonitban immobilizált Cu-hisztidin komplex főkomponensének szerkezeti modellje

Tanulmányoztuk mindegyik immobilizált komplex kataláz és az immobilizált Cu-hisztidin és Cu-Zn komplex szuperoxid dizmutáz aktivitását. A kataláz aktivitás vizsgálatokor azt találtuk, hogyha az immobilizált komplex aktív volt (nem volt az, amikor a Cu,Zn komplex kationt az AlMCM-41-be cseréltük), akkor általában az aktivitás lényegesen nagyobb és hosszabban tartó, a katalizátor stabilitása pedig nagyobb volt, mint a szabad komplexeké (*D33 – 1. táblázat, D34 – 1. táblázat, D51 – 3.4. alfejezet*). A szuperoxid dizmutáz aktivitások viszont mind az ioncserével immobilizált Cu-hisztidin (*D50 – 7. ábra*), mind az ugyancsak elektrosztatikus erővel rögzített Cu-Zn komplex (*D37 – 4. táblázat*) esetén kisebbek voltak, mint a hordozómentes komplexeké. A megmaradt előnyös vonások a szilárd anyagok nagyobb hőstabilitása és jobb újrahasznosíthatósága.

### 3.1.3. Mikro- és mezopórusos szilikátalapú összetett anyagok szintézise, szerkezete, szerkezetmódosítása és katalitikus aktivitása gyűrűs vegyületek átalakításaiban

#### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

Az utóbbi évtizedek "csodaanyagai" a molekulasziták. Ezek az anyagok nagymértékben rendezettek, szerkezetüket alapesetben poláris Si–O kovalens kötések tartják össze. A szilíciumatomok helyettesíthetők kisebb vegyértékű atomokkal (izomorf szubsztitúció), amelyek közül az alumíniumatomokkal történő helyettesítés a leggyakoribb. Ekkor a váz negatív töltésűvé válik, amely töltést kationok semlegesítenek. Itt az összetartó erő az ionos kötés. Az alapszerkezet megtartásával, az izomorf helyettesítők és/vagy kationok igény szerinti változtatásával a molekulasziták tulajdonságai sokféleképpen változtathatók, az éppen aktuális szükségletekhez szabhatók [136-139]. Igen gyakori a molekulasziták H-formájúvá alakítása, amikor is Brønsted-savcentrumokat hozunk létre, amelyek katalitikus hasznosíthatósága nyilvánvaló.

Már a molekulasziták alapszerkezete is nagyon előnyös: többnyire jól definiált (kvázi) két- vagy háromdimenziós csatornarendszerrel és ugyancsak jól meghatározott pórusmérettel rendelkeznek. Sokuk tartalmaz üregeket, amelyek mérete nagyobb, mint a csatornaátmérő. Az ilyen térrészek például alkalmasak lehetnek nagymolekulák, fémklaszterek immobilizálására, feltéve, ha az "alkotórészeket" külön-külön el tudjuk juttatni az üregekig. Az immobilizált anyagok sokszor különleges fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. Fontos felhasználási területük a heterogén katalízis.

Az OH-csoportok számát és savi erősségét könnyen meg is változtathatjuk, azaz igényeinkhez szabhatjuk, például nagyobb alumíniumtartalmú molekulasziták szintézisével, a rácsban lévő szilícium kisebb vegyértékű ionra cserélésével (izomorf szubsztitúcióval), dezaluminálással. Az utóbbi módszerrel például létrehozhatunk "valódi" Lewis-savcentrumokat is a rács negatív töltését kompenzáló kationoktól származó Lewis-centrumok mellett. A molekulasziták savassága széles határok között változtatható. Az egyik szélső eset, a szilárd szupersavas katalizátorként várhatóan jól felhasználható anyag előállítása ugyan nem sikerült, még úgy sem, hogy a nagy savasságú Nafion-H-t immobilizálták SiO<sub>2</sub>-hordozón vagy pórusos SiO<sub>2</sub>-ban [140, 141], de előre megtervezett saverősségű molekulasziták előállítása rutinszerűnek mondható. Az anyagcsoport rendkívüli flexibilitását az is mutatja, hogy erős bázikus centrumok létrehozása is



viszonylag könnyedén megoldható, akár többféle módszerrel is, például alkálifém-ionok bevitelével, vagy alkáli-azidok bontása során képződő alkálifém-klaszterek immobilizálásával [142]. A molekulasziták szerkezetébe becserélhetők nemesfém-ionok is, azaz létrehozhatók közel atomos diszperzitású molekulaszita-hordozós katalizátorok, amelyek szerencsés esetben megtartják diszperzitásukat (vagy legalábbis az nem csökken le nagyon) a fémionok redukciója során (például, ha sikerül kellően enyhe redukciós módszert találni) [143, 144]. Az így kapott fémkatalizátorok hordozója pedig nem csupán a minél nagyobb diszperzitás elérését teszi lehetővé, hanem az alakszelektivitás funkcióját is nyújtani tudja, ha a redukált fémklaszterek a molekulaszita belsejében maradnak.

A megfelelő erősségű, minőségű és koncentrációjú savas, illetve bázisos centrumokkal rendelkező anyagok kínálják magukat katalitikus hasznosításra, hiszen köztudott, hogy a szintetikus szerves kémia reakcióinak legtöbbje savval vagy bázissal katalizált [145]. Szerencsére a molekulasziták többsége stabilis, elég jól bírja a hőterhelést például, és sokuk mechanikai szilárdsága is elegendő még ipari felhasználási körülmények között is [146]. Egy jó katalizátornak azonban megfelelő szelektivitással is rendelkeznie kell. A molekulasziták, szerkezetükből adódóan e téren is kiválóan szerepelnek. A jól definiált pórusátmérő miatt molekulaszűrő sajátságuk van – alkalmazzák is őket elegyek szétválasztására. Problémát jelenthet és jelentett persze az is, hogy a molekulasziták első generációja, a mikropórusos zeolitok, csak kismolekulák átalakítására voltak alkalmasak, igaz a katalizátorok alakszelektivitása nagy volt [137]. Az anyagtípus flexibilitását mutatja az is, hogy a pórusméret változtatható a szintéziselegy összetételének és a szintézismódszerek változtatásával, de bizonyos molekulasziták esetén a pórusméret növelése vagy csökkentése poszt szintetikus úton is megoldható [147-149]. A lényeg az, hogy ma már a molekulasziták pórusméret-tartománya széles, szabályozható, azaz a felhasználó igényeihez igazítható, a végrehajtani kívánt reakcióhoz megfelelő stabilitású, savasságú (vagy bázikusságú) és pórusnyílású katalizátor választható, így a katalizátor alakszelektív tulajdonságai is kihasználhatók. Ízelítőül az 2. táblázatban bemutatok néhány gyakran használt molekulaszitát, a példákkal igyekezve a teljes elérhető pórusméret-tartományt lefedni [150].

**2. táblázat** Különféle zeolitok és zeolitszerű anyagok pórusméretei

Pórusméret/ $10^{-1}$ nm	Pórusméret-tartomány	Tipikus képviselő	Gyűrűméret/ tagszám	Pórusátmérő/ $10^{-1}$ nm
> 500	makropórusos			
20 – 500	mezopórusos	MCM-41		15-100
< 20	mikropórusos			
	ultranagy pórusú	Kloverit	20	6,0 x 13,2
		JDF-20	20	6,2 x 14,5
		VPI-5	18	12,1
		AlPO <sub>4</sub> -8	14	7,9 x 8,7
	Nagy pórusú	Faujasit	12	7,4
		AlPO <sub>4</sub> -5	12	7,3
		ZSM-12	12	5,5 x 5,9
		ZSM-48	10	5,3 x 5,6
	közepes pórusú	ZSM-5	10	5,3 x 5,6; 5,1 x 5,5
	kis pórusú	CaA	8	4,2
		SAPO-34	8	4,3

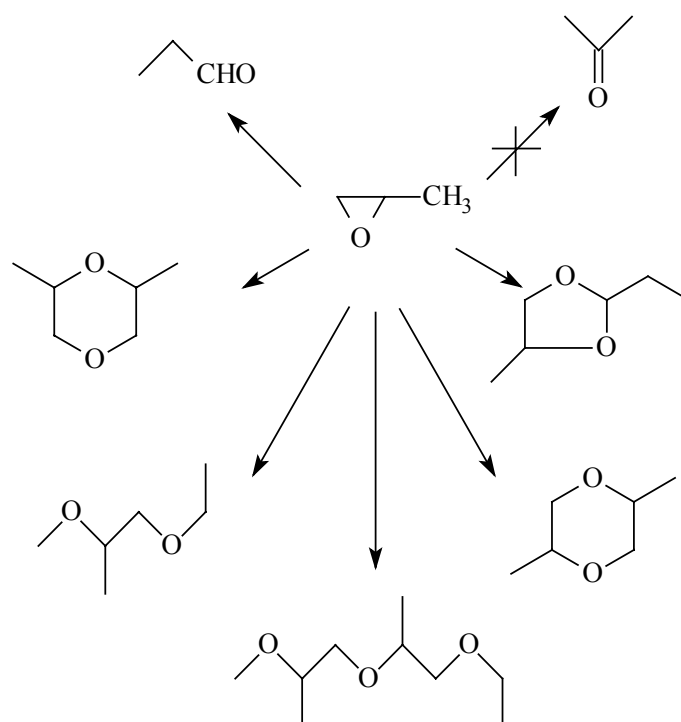
A molekulasziták fő előállítási módszere egy olyan szol-gél eljárás, ahol a szintéziselegy többnyire tartalmaz valamilyen templátot, amely döntően hozzájárul a molekulaszita pórusrendszerének kialakításához. Szol-gél módszerrel azonban nemcsak molekulasziták szintetizálhatók, hanem többek között egyéb pórusos anyagok, mint például mezopórusos szilícium-dioxid, SiO<sub>2</sub>-alapú habok, nanocsövek stb. [151]. Ezek az anyagok – amelyek szintéziséhez szintén szükség lehet templát alkalmazására – újszerű szerkezetek, és várhatóan nemszokványos tulajdonságokkal is rendelkeznek. Vannak olyanok (mezopórusos szilícium-dioxid, szilikahab), amelyek molekulaszűrő sajátságúak, így katalizátorként, illetve szelektív adszorbensként potenciálisan felhasználhatók.

### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

#### SiO<sub>2</sub>-alapú anyagok szintézise és jellemzése

A koncentrált kénsavval megegyező savasságú Nafion-H jól használható savas kontakt lehetne, ha hőstabilitása növelhető lenne. Erre kézenfekvő mód hordozó alkalmazása, kevésbé kézenfekvő, de jó eredménnyel kecsegtet az, ha a Nafion-H-t SiO<sub>2</sub>-ba zárjuk, és így a savas szulfonsav-csoportokat a SiO<sub>2</sub> pórusrendszerén keresztülhaladó

reaktánsmolekulák számára elérhetővé tesszük. Nafion-H, SiO<sub>2</sub>-hordozós Nafion-H, és pórusos SiO<sub>2</sub>-ba zárt Nafion-H dehidratációs-rehidratációs tulajdonságainak infravörös mikroszkópiás vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a SiO<sub>2</sub> szilanolos OH-csoportjai kölcsönhatásba lépnek a Nafion-H pórusaiban található, a kiemelkedően nagy savasságért felelős SO<sub>2</sub>OH-csoportokkal (D52). E kölcsönhatás a savasság csökkenéséhez vezet, azaz a módosított Nafion-H hőstabilitása ugyan nagyobb, de savassága kisebb, mint módosítás nélkülié. A hordozó nélküli Nafion-H igen aktívnak bizonyult a metiloxirán gyűrűnyitási reakciójában (D53 – 2. táblázat). A reakció többirányú, történt egyszeres C-O kötés-hasadás (izomerizáció), gyűrűs vegyületekhez vezető dimerizáció és oligomerizáció is, melynek során nemgyűrűs dimer és trimer képződött (46. ábra).



**46. ábra** A metiloxirán átalakulásai Nafion-H-katalizátoron, gázfázisban

Nem képződött azonban acetone – ez várakozásainkkal megegyezik, hiszen a katalizátor a kénsavval összemérhető savasságú, így az átalakulások a jobban térgátolt kötés felnyílásával mennek végbe karbénium-ionos S<sub>N</sub>1-szerű mechanizmussal. A későbbiekből kitűnik, hogy kevésbé savas katalizátoron a kevésbé térgátolt C–O kötés is hasad. A kiemelkedő savasság bizonyítéka a lineáris oligomerek megjelenése. Ilyen termékeket nem találtunk a kevésbé savas katalizátorokon atmoszférikus nyomáson végzett kísérleteinkben.

A termékek között dominálnak a gyűrűs dimerek (dioxolán- és dioxánszármazékok). E kísérleti tény csak azért nem hat a meglepetés erejével, mert korábbi, molekulaszitákon történő metiloxirán gyűrűnyitási kísérleteinkben hasonló jelenséget tapasztaltunk (lásd később, a 73. oldaltól).

Szol-gél módszer alkalmazásával mezopórusos szilícium-dioxidot, szilikahabot és szilika-nanocsöveket készítettünk, és az utóbbi képződésére új mechanizmust javasoltunk (D54). Megállapítottuk, hogy ellentétben a szilikahabbal és a szilika-nanocsövel, a mezopórusos szilícium-dioxid fraktálszerkezetű. A fraktálanalízist a BET izotermák vizsgálatával végeztük el.

#### Mikro- és mezopórusos anyagok (zeolitok, MCM-41) szerkezetmódosítása

Zeolitok módosításának egyik fontos eszköze a dealuminálás, amely – többek között – foszgénnel is végezhető. Foszgén adszorpciójának infravörös spektroszkópiás vizsgálata során kimutattuk, hogy H<sub>2</sub>Na-Mor és H<sub>2</sub>Na-FAU zeolitokon – amelyek H-formára hozását mi végeztük el – olyan geometriájú adszorbeált komplex alakul ki, amely lehetővé teszi Fermi-rezonancia létrejöttét a C=O alaprezgés és a CCl<sub>2</sub> atomcsoport aszimmetrikus nyújtórezgés első felhangja között (D55 – 2. ábra). A jelenséget modelleztük AM1 szemiempirikus módszerrel, és a számított frekvenciák jó egyezést mutattak a kísérletileg meghatározottakkal (D55 – 2. táblázat).

Alkálifém-ionokkal ioncserélt Y-FAU zeolitokat (Li-FAU, Na-FAU, K-FAU, Rb-FAU, Cs-FAU – a vásárolt alapzeolit ioncserés módosítását mi végeztük el) a műszeres módszereken (termogravimetria, röntgendiffrakció, röntgenfluoreszcencia, közép és távoli infravörös és szilárdfázisú <sup>23</sup>Na MAS NMR spektroszkópia) túl jellemeztünk BET felületméréssel és a ciklopropán izomerizációs reakciójával, illetve az esetleg azt követő oligomerizációval (D56, D57). A Brønsted-savas centrumokat tartalmazó Li-FAU aktív a képződött propén oligomerizációjában. Az oligomerek deszorpció nélkül krakkolódnak. A többi zeolit nem tartalmaz Brønsted-savas centrumokat csupán gyenge Lewis-savas helyeket, amelyek az ioncsere-pozícióban lévő kationoknak köszönhetők. A sűrűség csökken a kationméret növekedésével, és ez tendenciájában látható a ciklopropán izomerizációs reakciójának sebességcsökkenésében is (D56 – 4. ábra).

Ioncserével készítettünk Pt-MFI- és Pt-FAU-katalizátorokat MFI és Y-FAU

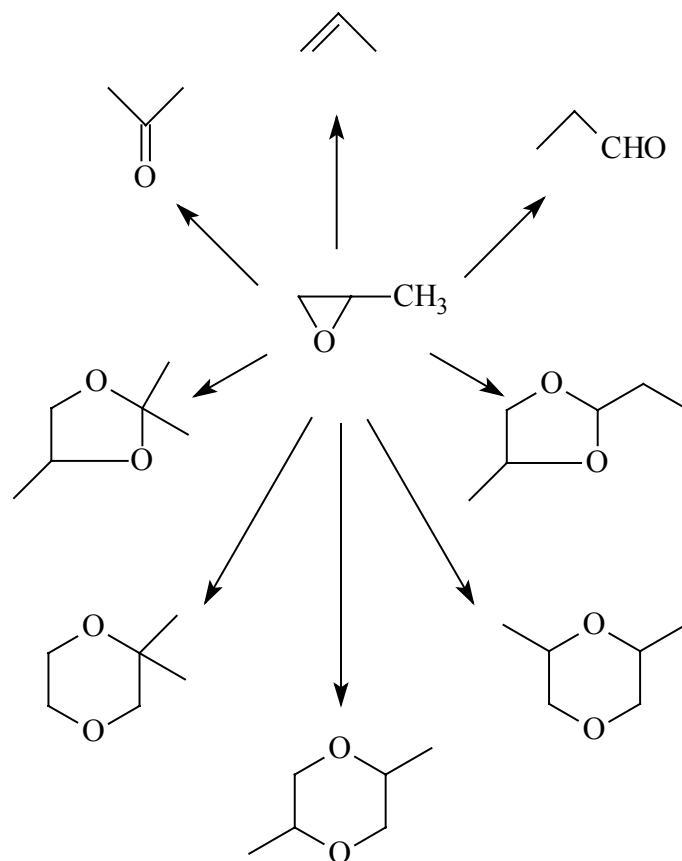
zeolitok Na-formáiból. A Pt-MFI zeolit redukciójakor megmaradt az eredeti zeolitszerkezet és a platina nagy diszperzitása is (*D58 – 1. ábra*). A H<sub>2</sub>-áramban történő redukció során jelentős mennyiségű Brønsted-savas hely keletkezett (*D58 – 1. táblázat*). Tehát sikerült trifunkciós katalizátort készítenünk, amennyiben a katalizátor tartalmaz Pt-atomokat, megőrizte az alakszelektivitást (a zeolitszerkezet nem roncsolódott), és rendelkezik Brønsted-savassággal is. Ezzel szemben a redukált Pt-FAU-katalizátor esetén a zeolit alakszelektivitása elveszett, ugyanis a redukció során képződő Pt-atomok a nagyüreg felé vándorolván aggregálódtak, és a redukció módjától (enyhe NaBH<sub>4</sub>-es vagy erősebb H<sub>2</sub>-es redukció) függően kisebb-nagyobb mértékben roncsolták az Y-FAU zeolit szerkezetét (*D58 – 3. ábra*).

#### Szubsztituált oxiránok, illetve tiirán átalakulásai mikro- és mezopórusos zeolitokon és zeolitszerű anyagokon

Katalitikus vizsgálatainkhoz többféle, különféle Si/Al arányú, többféleképpen ioncserélt molekulaszitát használtunk fel. Az alapzeolitokat vásároltuk, az MCM-41 molekulaszitát magunk készítettük. A folyadék-, illetve szilárdfázisú ioncserét is mi végeztük. A felhasznált zeolitok a következők voltak: H-MFI, Cu-MFI (mind folyadék-, mind szilárd-fázisú ioncserével nyert), H-FAU. Alkalmaztunk továbbá MCM-41 szerkezetű anyagokat (SiMCM-41, AlMCM-41, BMCM-41) és AlMCM-48-at is. A modellvegyületek epoxidszármazékok voltak: metiloxirán, etiloxirán, viniloxirán, *cisz*- és *transz*-2,3-dimetiloxirán, 2,2-dimetiloxirán és egy két epoxidgyűrűt tartalmazó molekula, az 1,2,3,4-diepoxybután. A gyűrűk átalakulásait gáz-, illetve folyadékfázisú reakciókban, az előbbieket csökkentett és az atmoszférához közeli, az utóbbiakat atmoszférikus és 20 bar nyomás alatt tanulmányoztuk.

A metiloxirán és a *cisz*-2,3-dimetiloxirán gázfázisú gyűrűnyitási reakcióinak tanulmányozásakor különféle formájú és pórusméretű zeolitokon, illetve mezopórusos molekulaszitákon felfedeztük, hogy a várt izomerizációs gyűrűnyíláson és a dezoxigéneződésen túl gyűrűs vegyületekhez vezető dimerizáció is lejátszódik (akárcsak a Nafion-H-katalizátoron, amint azt az előbbieken már említettem). Ráadásul ez a fő átalakulási irány. Dimerizációkor dioxán- és/vagy dioxolánszármazékok képződtek. Az alkalmazott katalizátorok H-MFI, Cu-MFI (folyadék- és szilárdfázisú ioncserével készített egyaránt), H-FAU és MCM-41-típusú (AlMCM-41, SiMCM-41, BMCM-41 – ez utóbbi

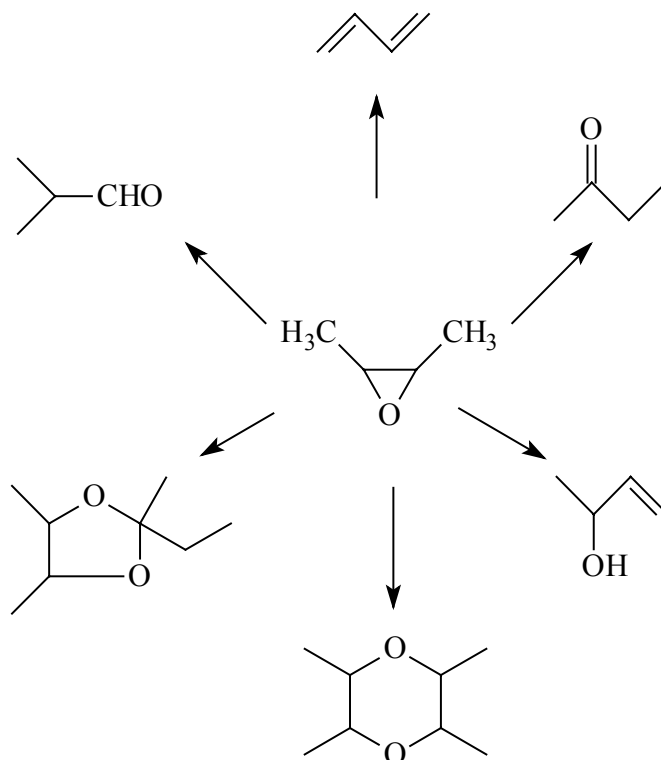
kettőn nem volt átalakulás) molekulasziták voltak (*D59*, *D60*). A gyűrűtranszformációs reakciók termékeit a 47. és a 48. ábrákon mutatjuk be.



**47. ábra** A metiloxirán gyűrűátalakulási reakciói H-MFI, Cu-MFI, H-FAU és AIMCM-41 molekulaszitákon, gázfázisban

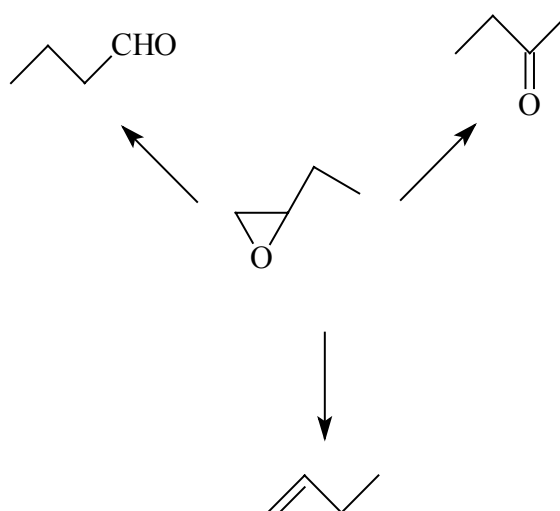
A 46. ábrán bemutatott sémával összevetve láthatjuk, hogy molekulaszitákon, gázfázisú reakció esetén nincs lineáris termékeket adó oligomerizáció, de van dezoxigéneződés, és többfajta gyűrűs dimer keletkezhet.

Itt jegyzem meg, hogy a *transz*-2,3-dimetiloxirán átalakulásait is vizsgáltuk H-MFI és Cu-MFI zeolitokon (*D59*), és gyűrűs termékeket egyáltalán nem találtunk (a többi termék ugyanaz volt, mint a másik izomernél).



**48. ábra** A *cisz*-2,3-dimetiloxirán gyűrűátalakulási reakciói H-MFI és Cu-MFI zeolitokon, gázfázisban

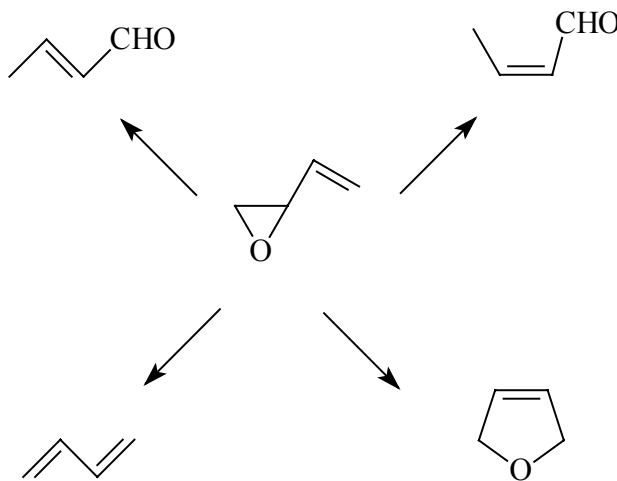
Ennek oka valószínűleg az, hogy két *transz*-konfigurációjú molekula nem tud úgy elhelyezkedni az MFI zeolit csatornáiban, hogy dimerizációhoz megfelelő közelségben legyenek egymáshoz.



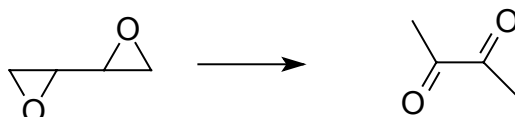
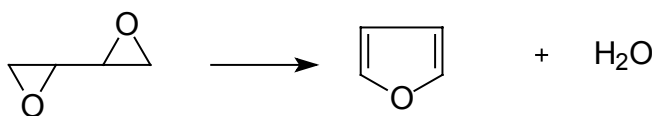
**49. ábra** Az etiloxirán gyűrűátalakulási reakciói H-MFI, Cu-MFI, AIMCM-41 és AIMCM-48 molekulaszitákon, gázfázisban

Hasonló okok miatt ugyancsak nem volt gyűrűs vegyületképződés etiloxiránból a H-MFI, Cu-MFI zeolitokon még cirkulációs reaktorban, azaz hosszú tartózkodási idő esetén sem (49. ábra) (*D61*). Az AlMCM-41 és AlMCM-48 molekulaszitákon rövid tartózkodási idő esetén (1  $\mu$ l-es impulzus) ugyanez a helyzet, azonban a katalizátor elárasztásának (a tartózkodási idő jelentős megnövelésének) eredményeképpen főtermékként 2-propil-4-etil-1,3-dioxolán képződött (*D62* – 2. táblázat).

Viniloxirán (*D61*, *D62*) és 1,2,3,4-diepoxibután (*D63*) esetén a gyűrűbővülés volt a fő reakció (vagy az impulzusszám növekedésével fokozatosan azzá vált), amely 2,5-dihidrofuránt, illetve tetrahidrofuránt szolgáltatott (50. és 51. ábra).



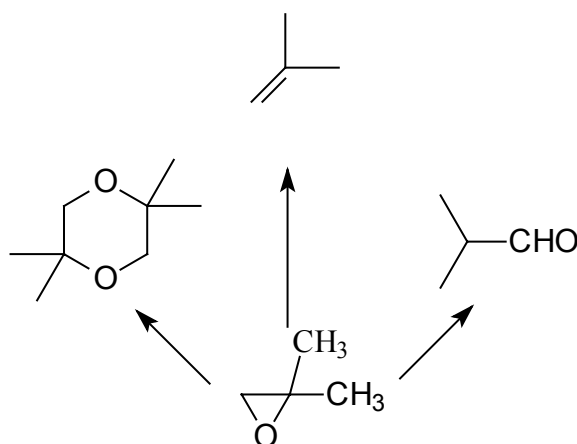
**50. ábra** A viniloxirán gyűrűátalakulási reakciói H-MFI, Cu-MFI, AlMCM-41 és AlMCM-48 molekulaszitákon, gázfázisban



**51. ábra** Az 1,2,3,4-diepoxibután gyűrűátalakulási reakciói H-MFI, H-FAU valamint AlMCM-41 molekulaszitákon, gázfázisban



A 2,2-dimetiloxirán gyűrűnyitási reakciójakor a kismértékű dezoxigéneződésen túl főként 2-metilpropanalt adó izomerizáció és 2,2,5,5-tetrametil-1,4-dioxánt szolgáltató gyűrűs dimerizáció játszódtott le H-MFI, Cu-MFI, H-FAU zeolitokon és AIMCM-41 molekulaszitán (52. ábra) (D64).



**52. ábra** A 2,2-dimetiloxirán gyűrűátalakulási reakciói H-MFI, Cu-MFI, H-FAU és AIMCM-41 molekulaszitákon, gázfázisban

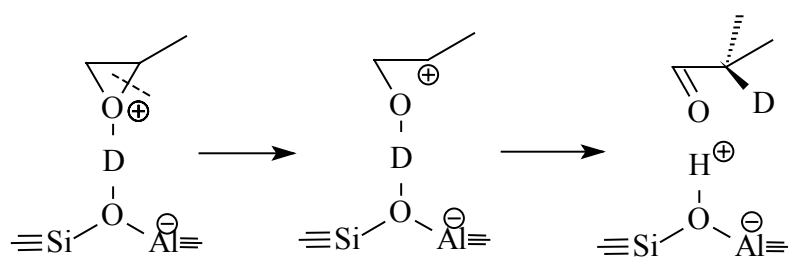
A reakció főterméke mindig az aldehid, de a katalizátor elárasztásával (a tartózkodási idő jelentős megnövelésével) meg lehet növelni a gyűrűs dimer szelektivitását (D64 – 2. és 3. táblázat). Ez legjobban a H-FAU zeolit esetén sikerült – valószínűleg a pórusméret itt áll legközelebb az optimálishoz.

Az oxiránok gázfázisú gyűrűnyitási reakcióinak tanulmányozása során általánosíthatóan azt tapasztaltuk, hogy a szűkebb, térbelileg jobban behatárolt környezet kedvez a gyűrűnyitás dimerizációs útjának. Öttagú gyűrű sokszor szívesebben képződik, mint a hattagú (ez persze függ az oxirán szubsztituáltságától). A dioxolánszármazékok képződésének optimális környezete az MFI zeolit.

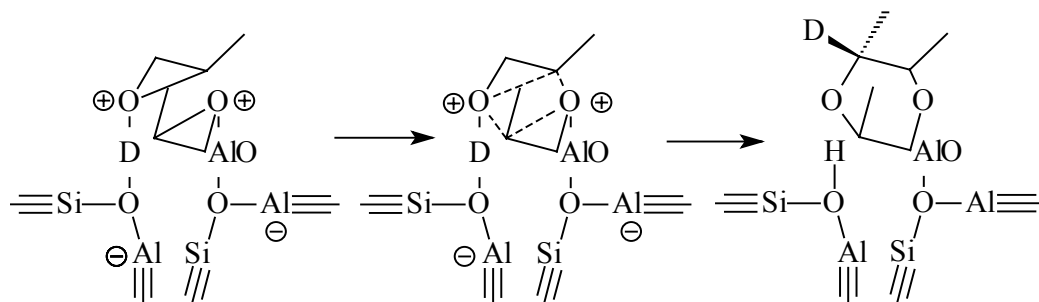
Metiloxirán gyűrűnyitási reakcióinak mechanizmusvizsgálata során nem deutériumcserélt reaktánsokkal dolgoztunk, hanem az MFI és az AIMCM-41 katalizátorokat hoztuk D-formára (azaz deuteráltuk), és a termékek deutériumtartalmát vizsgáltuk (D65). Ez a fajta deutériumcsere-vizsgálat nemszokványos megközelítésnek tekinthető, noha nem példa nélküli [152-154]. Azt tapasztaltuk, hogy minden egyes oxigéntartalmú termék jelentős hányada (fele vagy annál több) egyáltalán nem tartalmazott deutériumot (D65 – 3. táblázat). Ez azt jelenti, hogy igen jelentős az olyan átalakulási út, amely teljesen kihagyja a Brønsted-savas centrumokat. Mivel a katalizátorokon mindig

voltak Brønsted-savas és Lewis-savas centrumok is, valamint minden egyes oxigéntartalmú termék bizonyos hányadánál láttunk deutériumcserét (főként  $d_1$ , de jelentős mennyiségben  $d_2$  terméket is) és – amint azt az imént említettük – deutériumot nem tartalmazó termékeket is, ezért arra a következtetésre jutottunk, hogy mindkét fajta savas hely szóba jöhet, mint a reakciók aktív centruma. Méréseink szerint a gyűrűs termékekhez vezető dimerizáció jelentős (D-ALMCM-41) vagy a fő (D-MFI) átalakulási irány volt (*D65 – 2. táblázat*), és az Eley-Rideal mechanizmust (az egyik reaktánsmolekula adszorbeálódik, a másik közvetlenül a gázfázisból érkezően reagál) kevésbé tartjuk valószínűnek. Ezért azt gondoljuk, hogy a dimerizáció lejátszódásához (legalább) két savas centrum együttműködése szükséges. A termékek deutériumeloszlása azt mutatja, hogy e savas centropár állhat két Lewis- vagy két Brønsted-savas helyből, de lehet akár egy Brønsted- és egy Lewis-savas hely együttese is. Véleményünk szerint a gyűrűs dimerizáció Eley-Rideal mechanizmus azért vethető el, mert (i) az átalakulás a molekulasziták belsejében történik, és (ii) míg a megfelelő savas helyen adszorbeálódó első molekula elektroneloszlása és geometriája megváltozik, azaz aktiválódik, addig nincs hajtóereje annak, hogy ugyanez megtörténjék a gázfázisból érkező és elvben azonnal reagáló másik molekulával is.

A főbb átalakulási irányok általunk valószínűnek tartott lépéseit az 53. és az 54. ábrákon foglalom össze.

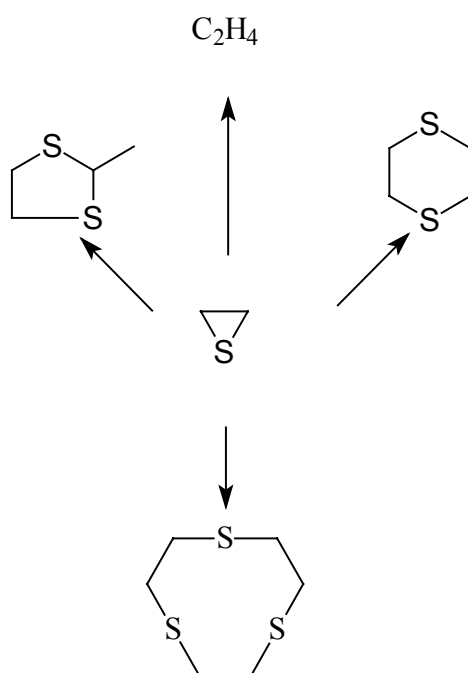


**53. ábra** Metiloxirán molekulasziták Brønsted-savas helyein végbemenő izomerizációs reakciójának javasolt mechanizmusa



**54. ábra** Metiloxirán molekulasziták Brønsted-Lewis savcentrum párijain végbemenő gyűrűs dimerizációjának javasolt mechanizmusa

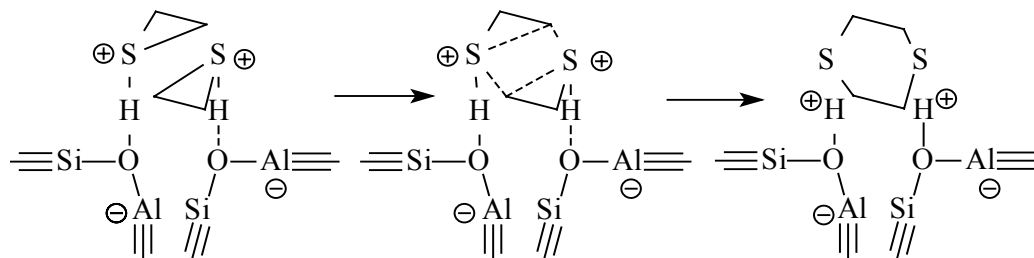
Tiirán (etilénszulfid) H-MFI, HY, AlMCM-41 molekulasziták és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  által katalizált, gázfázisú átalakulásakor nemcsak gyűrűs dimerizáció, hanem gyűrűs trimerizáció is végbemege (*D66 - 2. táblázat*). Alacsony hőmérsékleten (423 K) ez a reakcióút a legnagyobb pórusátmérőjű molekulaszitán, az AlMCM-41-en a legjelentősebb.



**55. ábra** A tiirán gyűrűátalakulási útjai H-MFI, H-FAU és AlMCM-41 molekulaszitákon, gázfázisban

A trimerizációhoz is szükség van azonban térbelileg behatárolt környezetre: alumínium-oxidon ez a reakcióirány, ezen a hőmérsékleten jelentéktelenné válik. Mindazonáltal a legfontosabb reakcióirány mindegyik katalizátoron, szinte minden hőmérsékleten a gyűrűs dimerizáció volt, amely 1,4-ditiánt eredményezett.

A főbb átalakulási utakat, és a dimerizációnak, mint legfontosabb átalakulási iránynak egy lehetséges mechanizmusát az 55. és az 56. ábrák mutatják be.



**56. ábra** Az 1,4-ditián főtermék képződésének egy lehetséges módja

Ugyanazokat a molekulaszitákat (H-MFI, H-FAU, AIMCM-41) alkalmazva katalizátorként a metiloxirán és a tiirán folyadékfázisban lényegében ugyanolyan termékeket ad, mint a gázfázisú reakciókban (D67). A termékek szempontjából csupán a metiloxirán esetén van különbség, amennyiben itt nemgyűrűs dimer is deszorbeálódik a katalizátorok felületéről (D67 – 1. séma és 2. táblázat). Ha összehasonlítjuk a metiloxirán folyadék- és gázfázisú gyűrűtranszformációs reakcióinak szelektivitását, akkor két szempontból is tapasztalunk változást. Egyrészt folyadékfázisban megnőtt az egyszeres C-O kötésszakadási reakció részaránya a kis pórusméretű H-MFI zeoliton (vesd össze: D67 – 3. táblázat és D59 – 2. táblázat). Másrészt – ugyancsak folyadékfázisban – a dimerizáció hattaágú gyűrűt eredményező útjának súlya majdnem minden esetben nagyobbá vált az öttagú gyűrűt eredményezőnél (D67 – 2. táblázat). Gázfázisú reakció esetén viszont mindig az öttagú gyűrűt szolgáltató reakcióút volt a fontosabb (D60 – 2. táblázat). Tiirán esetén mind a folyadék-, mind a gázfázisú reakcióban a gyűrűs dimerizációs út, ezen belül a hattaágú gyűrű képződése volt a domináns (vesd össze: D67 – 5. táblázat és D66 – 2. és 3. táblázat). Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a fenti összehasonlítások erősen kvalitatív jellegűek, hiszen a reakciókörülmények nagyon jelentősen különböznek. Éppen ezért kvantitatív adatokat közlő összehasonlító táblázatokat nem adunk. Mindazonáltal egy kvalitatív összevetés nem haszon nélküli, például azért, mert ha a fenti reakciókat szintetikus célra szeretnénk alkalmazni, akkor információval kell rendelkezünk arról, hogy a körülmények változtatása milyen tendenciájú szelektivitásváltozást okoz.

### 3.2. Kovalens kötésű összetett rendszerek

#### 3.2.1. Kovalens kötéssel hordozóra rögzített komplexek készítése, jellemzése és tesztelése oxigéntranszfer reakciókban

##### *Bevezető háttérismeretek, előzmények*

A korábbiakban már tárgyalt (2.2. és a 3.1.2. alfejezetek) rögzítési módokkal (hidrogénhíd-kötés, ioncsere) komplexek felületen vagy rétegekben, csatornáknál történő rendezésével létrehoztunk enzimutánzó katalizátorokat, amelyeket oxigéntranszfer reakciókban teszteltünk is. Az így létrehozott anyagok aktivitása egymástól igen eltérő volt, némelyik közelítette a modellezni kívánt enzim (Cu,Zn szuperoxid dizmutáz) aktivitását, mások attól messze estek, de majdnem mindegyik mutatott katalitikus aktivitást a tesztreakciókban. Ha a komplex szerkezete változott az immobilizálás során, akkor többnyire aktivitásnövekedést tapasztaltunk a nemrögzített komplexéhez képest. Ha a szerkezet nem vagy alig módosult, akkor általában csökkent az aktivitás, ugyancsak a nemrögzített komplex esetén tapasztalhatóhoz viszonyítva. Az aktivitáscsökkenés nem túlzottan meglepő, mert ekkor csupán "kárt" okoztunk, hiszen a komplex mobilitását közel nullára redukáltuk, a nagyfelületű hordozóval gátoltuk a reaktánsmolekulák hozzáférését az aktív centrumhoz, és mindezek ellensúlyozásaként nem vittünk a rendszerbe a komplexet (elegendően) aktiváló szterikus feszültséget.

Az enzimutánzó, komplexek felületen való rögzítésével készített heterogenizált katalizátorok területén végzett munkánkat két irányban terjesztettük ki. Egyrészt a komplexek felületen való rendezésére kovalens kötést alkalmaztunk úgy, hogy a komplexet nem közvetlenül a felületre kötöttük, hanem arról "lelógó" (linker) csoportra, másrészt változtattuk a hordozót is. Először funkcionális szilikagélt, később funkcionális, többfajta oldószerben is duzzadó gyantát használtunk [155]. A kovalens kötésű, távtartó (linker) csoporton keresztül történő rögzítéstől azt reméltük, hogy a hordozó szterikus gátló hatását lecsökkentjük, esetleg teljesen elimináljuk, így a nemrögzített komplex legalábbis megőrzi eredeti katalitikus tulajdonságait. A hordozó duzzadó gyantára cserélésével pedig utánozni próbáltuk az enzim fehérjevázasának flexibilitását, azaz növelni szándékoztuk azt az esélyt, hogy modellrendszerben olyan környezet alakuljon ki a komplex körül – legalább geometriájában –, mint amilyen az enzim aktív helyének környezete.

A kovalensen rögzített komplexek kialakításához ugyanazokat a ligandumokat használtuk, mint az eddigi rögzítési módok esetén, és a komplex központi ionja is a Cu(II)-ion, illetve kétmagvú komplex esetén a Cu(II)–Zn(II) ionpáros volt. Aminosavakat alkalmazva ligandumként megvalósítottuk mind az N-terminálison, mind a C-terminálison való kötést, majd a komplexképzést a védőcsoport eltávolításával vagy anélkül. Az aminosavakkal kapcsolatos műveleteket az ismert módszerekkel hajtottuk végre [156].

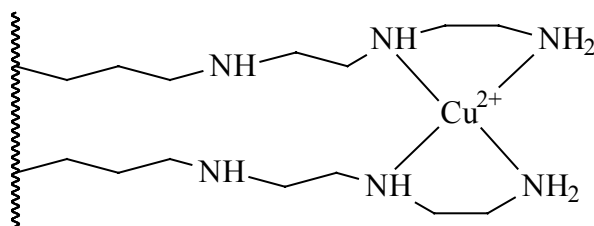
Az említett alfejezetekhez hasonlóan itt is az immobilizált komplexekről gyűjtöttünk szerkezeti információkat és teszteltük oxigéntranszfer tulajdonságaikat a szuperoxid gyökanion dizmutációs reakciójának inhibálásával (Beauchamp-Fridovich tesztreakció – az  $IC_{50}$  [ $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ] érték meghatározása).

### *Új tudományos eredmények és értelmezésük*

A ligandumok kovalens kötéssel történő rögzítéséhez a hordozók felületi funkcionálizálása (klórpropilezés, aminopropilezés stb.) elengedhetetlen. A funkcionálizálás viszonylag könnyen elvégezhető például funkciós csoportokkal rendelkező trimetoxi-alkilszilánok alkalmazásával, de különféle csoportokkal funkcionizált szilikagél és gyanta vásárolható is.

Mi kétfajta funkciós csoportot tartalmazó hordozót használtunk.

Aminopropilezett szilikagélen alakítottunk ki egy olyan, a rézion oldaláról kovalensen kötött Cu-Zn komplexet, amely szándékaink szerint a kétmagvú Cu(II)-dietiléntriamino- $\mu$ -imidazolátó-Zn(II)-tris(aminoetil)amin perklorát komplexhez hasonló szerkezetű. Az FT-IR spektrumok és az  $IC_{50}$  értékek összehasonlítása (D36) után azt mondhatjuk, hogy a kétmagvú komplex kialakítása ugyan sikerült, de az adszorpcióval (hidrogénhidakkal) kötött és a kovalensen rögzített komplex szerkezete – bár mutat hasonlóságot – nem ugyanaz. Az  $IC_{50}$  értékek az adszorpcióval immobilizált komplexnél 6, a kovalensen kötöttnél 134, a nem rögzítetttnél 69, és az IR spektrumok, bár hasonlóak, mégsem teljesen ugyanazok (D36 – 5. és 8. ábrák). Ennek valószínű oka az, hogy a rézion oldali szerkezet másmilyen, mint a szabad Cu-Zn komplexben. Az elemanalízis eredménye (réz : dietiléntriamin = 1 : 2) és az IR spektrumok (D36 – 6. ábra) alapján a javasolt rézion oldali szerkezetet az 57. ábrán mutatjuk be.

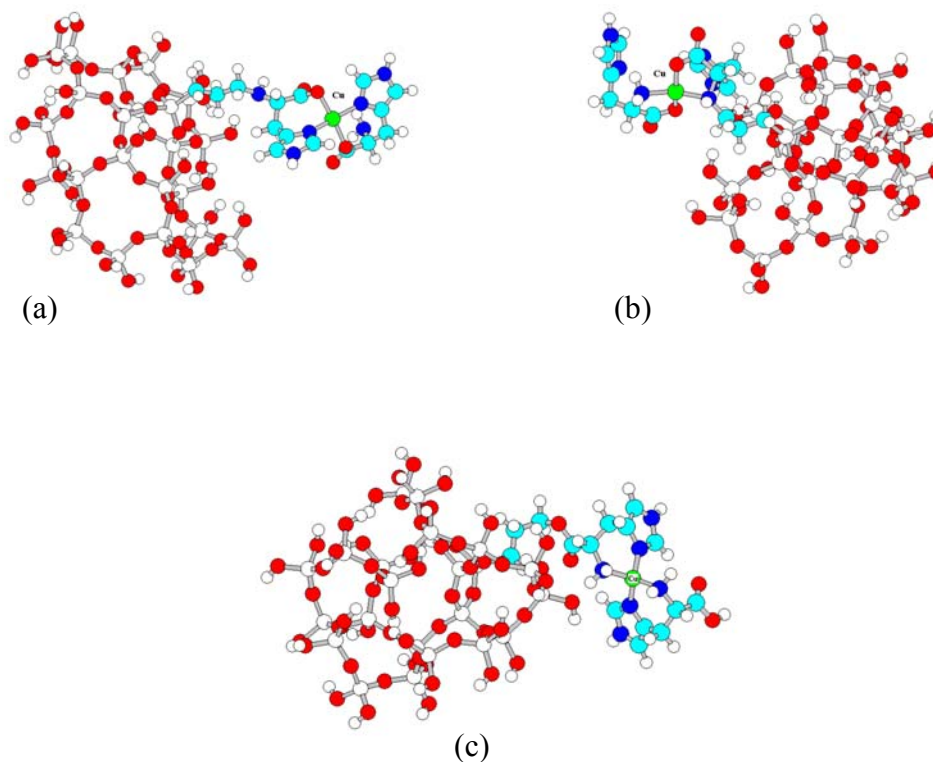


**57. ábra** Propil "linker" csoporton keresztül dietilentriamin-funkcionalizált szilikagélen kialakult komplex javasolt rézion oldali szerkezete

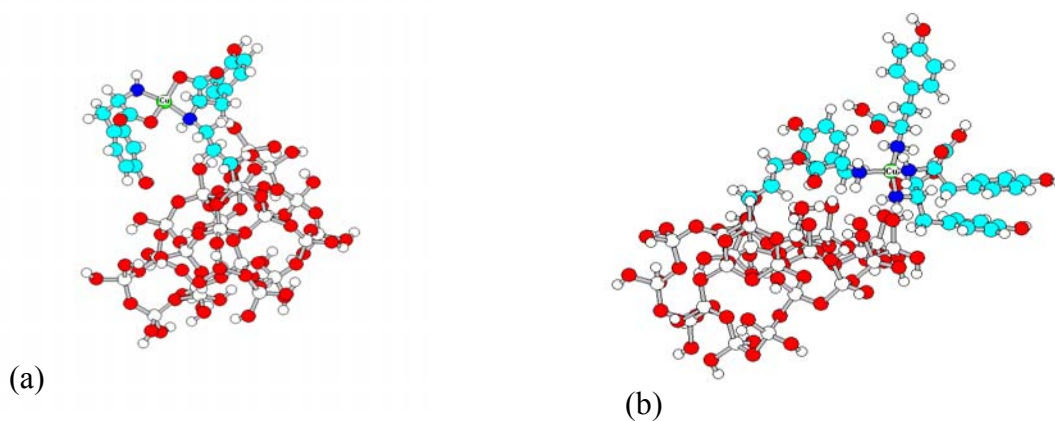
Aminosav ligandum esetén akár az N-terminálison BOC (*terc*-butoxikarbonil) védett, akár a C-terminálison metilészter formájában védett aminosavat kontrollált módon, viszonylag egyszerű reakciókkal kovalensen kötni tudtuk akár a klórpropilezett szilikagéltre (*D68*), akár a klórozott polisztirol gyantára (*D69*). A kovalens rögzítés után a felületi komplex kialakítása sem volt nehéz az átmenetifém-iont és a ligandumot tartalmazó oldatok segítségével. A módszerrel nagyszámú egymástól különböző felületi komplexet alakítottunk ki, hiszen mind különféleképpen védett, mind nemvédett aminosavak szerepeltek ligandumként.

L-hisztidint, L-tirozint és védett származékaikat használtuk fel a szilikagélen kovalensen rögzített Cu–aminosav komplexek kialakítására (*D68*), míg L-hisztidin és védett származékaik voltak a ligandumok a különféleképpen, de mindig kovalens kötéssel a polisztirol gyantára kötött Cu–L-hisztidin komplexek készítésekor (*D69*).

A szilikagélen kovalensen rögzített Cu–aminosav komplexek szerkezetét vizsgáltuk IR spektroszkópiával úgy, hogy felvettük és összehasonlítottuk a hordozó, a kovalensen kötött aminosav-származék és a kovalensen rögzített komplex szerkezetét (*D68* – 2., 4., 6., 8. és 9. ábrák). Megállapítottuk, hogy az aminosavak és így a Cu–aminosav komplexek rögzítése sikerült, bár a Cu–L-hisztidin komplexek felületi koncentrációi – az infravörös spektrumokból kvalitatívan ítélve – jelentősen kisebbek, mint a felületi Cu–L-tirozin komplexeké. Az infravörös spektrumok, irodalmi analógiák és MM+ molekuláris mechanikai számítások alapján javasoltunk az immobilizált anyagokra valószínű szerkezeteket is, mind az N-terminálison, mind az C-terminálison történt rögzítés esetére. Ezeket a 58. és 59. ábrákon mutatom be.



**58. ábra** Klórpropilezett szilikagélre az N-terminálison kovalensen kötött Cu–L-hisztidin – (a) két karboxilát oxigén és két imidazol nitrogén, (b) két karboxilát oxigén és két amino nitrogén koordinációja esetén –, és Cu–L-tirozin – (c) két imidazol nitrogén és két amino nitrogén koordinációja esetén – javasolt MM+ szerkezetmodellje

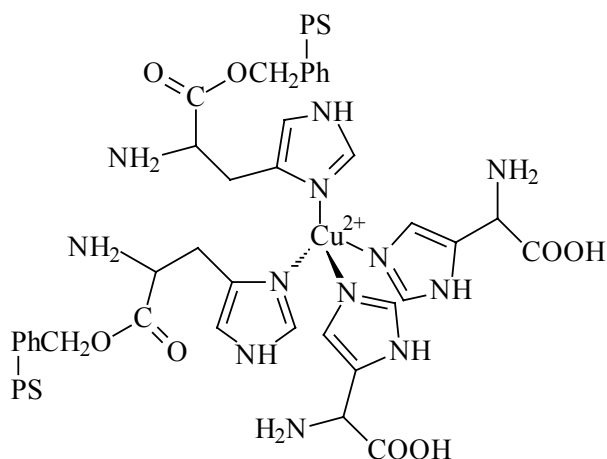


**59. ábra** Klórpropilezett szilikagélre a C-terminálison kovalensen kötött Cu–amino sav komplexek MM+ szerkezetmodellje, (a) Cu–L-hisztidin: két amino nitrogén és két karboxilát oxigén, (b) Cu–L-tirozin: négy amino nitrogén koordinációja esetén



A klórozott polisztirolra akár az N-terminálison, akár a C-terminálison kötöttük kovalens kötéssel a ligandumként használt C-védett vagy N-védett L-hisztidint, a védőcsoport eltávolítása után kialakult Cu–L-hisztidin komplexek szerkezete – részletes infravörös vizsgálatok szerint – ugyanaz volt (D69). A felületi Cu–L-hisztidin komplex szerkezete akkor is ugyanaz lett, amikor a kovalens rögzítést védőcsoport nélküli L-hisztidinnel hajtottuk végre.

A védőcsoport nélküli L-hisztidin szelektíven az N-terminálison keresztül kötődött a gyantára. Ezen eredmények összevetéséből az következik, hogy a  $\text{Cu}^{2+}$  központi ionhoz, a kovalens rögzítés módjától függetlenül, imidazol nitrogének koordinálódnak. A koordinációs szám négy, és szterikus okokból tetraéderes a valószínű térbeli elrendeződés (60. ábra).



**60. ábra** A polisztirol gyantára kovalensen rögzített Cu–L-hisztidin komplex valószínű szerkezete (az ábra a gyantára [PS] a C-terminálison keresztül történő kötődést mutatja)

## 4. Összefoglalás

Az értekezésben hidrogénhidakkal, van der Waals erővel, ionos, illetve poláros kovalens kötésekkel és kovalens kötésekkel összetartott anyagok készítéséről, és néhány tulajdonságuk tanulmányozásáról esett szó.

Főként aromás csoportokkal szubsztituált akrilsavakat, illetve észtereiket használva modellként, spektroszkópai és számítási kémiai módszerek többnyire együttes alkalmazásával megmutattuk, hogy szilárdfázisban kiterjedt aggregátumok jöhetnek létre, amelyekben az alapegységeket (ezek savak esetén a dimerek, észtereknél az egyedi molekulák) C-H...O, C-H...N vagy C-H...F hidrogénkötések tartják össze. Bár ezek a kölcsönhatások gyenge hidrogénhidaknak minősülnek, mégis alapvető fontosságúak a molekulahalmazok rendezésében. Segítségükkel igen változatos szerkezetek jönnek/hozhatók létre. A hidrogénhidak donorjaként szereplő szénatom az esetek többségében aromás, egyes akrilsavszármazékok esetén lehet alifás, illetve olefines szénatom is.

Természetesen ilyen kölcsönhatások nem csupán aromás csoportokkal szubsztituált akrilsav-származékok esetén jöhetnek létre. A Cambridge-i kristallográfiai adatbázisban (CSD) nyilvántartott kristályszerkezetek analízisével kimutattuk, hogy a C-H...Cl kölcsönhatások többsége is hidrogénhid, függetlenül attól, hogy kloridion vagy klóratom a hidrogénkötés akceptora, és attól is, hogy a klóratomhoz kapcsolódik-e valamilyen más elem atomja.

Az erős hidrogénkötéseknek (O-H...O, O-H...N, N-H...O és N-H...N) még fontosabb hatása van a kialakuló aggregátumok szerkezetére, amint azt sokfajta molekula vizsgálatán keresztül bemutattuk. Itt csak néhány érdekességet emelek ki.

Kiderült, hogy megfelelően szubsztituált aromás Schiff-bázisok O-H...O, illetve N-H...O hidrogénhidak létrejöttével szilárdfázisban végbemenő dimerizációjakor akkora az energianyereség, hogy az kényelmesen lehetővé teszi az aromás rendszer felbomlását és egy kinoidális szerkezet létrejöttét.

Rezgési spektroszkópai és molekulamodellizési módszerek együttes alkalmazásával kimutattuk, hogy olyan tejsav-dimer konformerek létrejötte a legvalószínűbb, amelyben a maximális számú intra- és intermolekuláris O-H...O hidrogénkötés alakul ki.

Megmutattuk, hogy tervezhetők olyan nitrogéntartalmú molekulák, amelyek erős (N-H...N és/vagy N-H...O) hidrogénkötésekkel kapcsolódhatnak nukleotid bázispárokhoz.

Egy SOD utánzó sajátossággal rendelkező komplex immobilizáláskor azt találtuk, hogy az O-H...N hidrogénhidakkal szilikagélre rögzített Cu-Zn komplex SOD-aktivitása jelentősen megnőtt a szabad komplexéhez képest, és jóval meghaladta az elsődleges (akár ionos, akár kovalens) kötésekkel immobilizált komplex aktivitását is. Azt tapasztaltuk, hogy ez a rögzítésmód közelíti meg legjobban az enzim aktív centrumának szerkezetét; ez a rögzítésmód megfelelő mértékben torzítja, de még nem teszi tönkre a szabad komplex térszerkezetét.

Az erős O-H...O hidrogénhidak kölcsönhatás segítségével rögzíteni tudtunk SnO<sub>2</sub>-ot montmorillonit rétegei között. Ezzel létrehoztunk egy olyan újszerű nanoszerkezetű anyagot, amely felhasználást nyerhet, akár kontrollált szerkezetű katalizátorként, akár nanoszerkezetű félvezetőként.

Az ionos és/vagy erősen poláros kovalens kötéssel rendezett összetett anyagok közül kitámasztott rétegszilikátokkal, réteges kettős hidroxidokkal, szilikátalapú összetett anyagokkal és különféle molekulaszitákkal foglalkoztunk. A molekulasziták kivételével az anyagok szintézise és jellemzése kapott nagyobb hangsúlyt, a molekulasziták esetén a katalitikus tulajdonságok tanulmányozása alkotta kutatásaink súlypontját.

Az egy fémeket tartalmazó kationos kitámasztott rétegszilikátok készítésekor és tulajdonságaik tanulmányozásakor különféle módszerek együttes felhasználásával igazoltuk a kitámasztás sikerességét, figyelemmel kísértük a kitámasztott szerkezet kialakulását, valamint szétesését, és szakaszokra bontottuk a "gazda" rétegszilikát és a "vendég" polihidroxi-kation vízvesztési folyamatait. A kitámasztó ion szétesésének (azaz a szilikátrétegek közötti távolság csökkenésének) hőmérsékletfüggése alapján a kitámasztott rétegszilikátokat két egymástól megkülönböztethető csoportba tudtuk sorolni.

<sup>27</sup>Al folyadék- és szilárdfázisú kvantitatív MAS NMR, infravörös és <sup>57</sup>Fe Mössbauer spektroszkópiával, valamint a kristályosított Keggin-szulfát újraoldás utáni kémiai analízisével bizonyítottuk, hogy az AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup> Keggin-ionban sem az oktaéderes, sem a tetraéderes helyzetű alumínium nem helyettesíthető sem Fe<sup>2+</sup>-ionból *in situ* képződő Fe<sup>3+</sup>-, sem Cr<sup>3+</sup>-ionokkal.

Szilárdfázisú <sup>27</sup>Al MAS NMR spektroszkópiával és röntgendiffrakciós mérésekkel

kimutattuk, hogy a kettős hidroxidok kalcináláskor összeomlott réteges szerkezete, az irodalomban leírtakkal ellentétben, csak részlegesen állítható vissza rehidratálással.

Megmutattuk, hogy az irodalomból jól ismert tandem kitámasztási technikán (ioncsere nagyméretű szerves anionokkal először, ezt követően ioncsere a szervetlen kitámasztó anionnal) túl, szervetlen anionokkal való kitámasztás *in situ* technikával is sikeres lehet (a kitámasztó anion oldatát a kettős hidroxid szintéziselegyébe adagoljuk), illetve bizonyos esetekben a kitámasztó szervetlen anion közvetlenül is becserélhető a "gazda" kettős hidroxidba.

Aminosavak (L-alanin, L-hisztidin, L-lizin, L-metionin, L-triptofán, L-tirozin, L-fenilalanin) protonált illetve deprotonált formáinak ioncseréjével, montmorillonitot, illetve Zn-Al réteges kettős hidroxidot használva "gazdaanyagként" előállítottunk, jellemeztünk és modelleztünk eddig nem ismert szerves-szervetlen kompozitokat. Ezek a rétegek közötti térben királis környezetet biztosítva alkalmasak lehetnek (szobahőmérséklet közelében) enantioszelektív reakciók elősegítésére, optikailag aktív vegyületek elegyeinek szétválasztására, illetve a gazdaanyagok alkalmasak lehetnek az aminosavak tárolására úgy, hogy azok kiralitása megmarad.

Nafion-H, SiO<sub>2</sub>-hordozós Nafion-H, és pórusos SiO<sub>2</sub>-ba zárt Nafion-H dehidratációs-rehidratációs tulajdonságainak vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a SiO<sub>2</sub> szilanolos OH-csoportjai kölcsönhatásba lépnek a Nafion-H pórusaiban található, a kiemelkedően nagy savasságért felelős SO<sub>3</sub>OH-csoportokkal. E kölcsönhatás a savasság csökkenéséhez vezet, azaz a módosított Nafion-H hőstabilitása nagyobb, de savassága kisebb, mint módosítás nélkül.

Szol-gél módszer alkalmazásával mezopórusos szilícium-dioxidot, szilikahabot és szilika-nanocsöveket készítettünk, és az utóbbi képződésére új mechanizmust javasoltunk. Megállapítottuk, hogy ellentétben a szilikahabbal és a szilika-nanocsővel, a mezopórusos szilícium-dioxid fraktálszerkezetű.

Alkilszubsztituált oxiránok és tiirán gyűrűnyitási reakcióinak tanulmányozásakor különféle formájú és pórusméretű zeolitokon, illetve AlMCM-41-en felfedeztük, hogy a várt izomerizációs gyűrűnyíláson túl gyűrűs vegyületekhez vezető di-, illetve trimerizáció is lejátszódik, sokszor, mint fő átalakulási irány. Azt tapasztaltuk, hogy a térbelileg behatárolt környezet elősegíti ezt a gyűrűátalakulási utat.

Létrehoztunk és szerkezetileg jellemeztünk olyan kompozitokat, amelyeknél módosított szilikagélre vagy polimergyantára, kontrollált módon kovalens kötéssel rögzítettünk Cu(II)–aminosav komplexeket vagy a SOD utánczó Cu,Zn komplexet enzimutánczó oxigéntranszfer katalizátorok készítésének érdekében. Szilikagél alkalmazásakor a módosítás távtartó "linker" csoportok beépítését jelentette, amely, szándékaink szerint növeli a komplex mobilitását, azaz megőrzi a szabad komplex hozzáférhetőségét a reaktánsmolekulák számára, ugyanakkor megtartja a heterogenizálás előnyeit (könnyű feldolgozhatóság, a katalizátor visszanyerhetősége stb.). A különféle oldószerekben duzzadó polimergyanta alkalmazásakor a fehérjevá, elsősorban annak mobilitásának utánczása volt a cél. A kapott újszerű hibridanyagok szerkezetét tisztáztuk, katalizátorkénti felhasználási lehetőségeik tanulmányozása jelenti a közeljövő egyik fő kutatási irányát.

## 5. Előállított vagy felhasznált anyagok, tanulmányozott reakciók és vizsgálati módszerek

### 5.1. Másodlagos kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége

#### 5.1.1. Felhasznált anyagok

(a) A hidrogénhidas kölcsönhatások tanulmányozásához felhasznált modellvegyületek

- (i) modellvegyületek: *E*- és *Z*-2,3-difenilpropénsav ( $\alpha$ -fenil-fahéjsav) és metilésztereik, metoxiszubsztituált *E*- és *Z*- $\alpha$ -fenil-fahéjsavak és metilésztereik, *E*-2-fenil-3(2'-furil)propénsav és metilésztere, *Z*-2,3-difenil-3-trifluormetilpropénsav és metilésztere, (20*R*)[6'(3',4'[2'H]dihidropiranyl)]-pregn-5-én-3 $\beta$ ,20-diol-3(2''-tetrahidropiranyl)éter, (20*R*)[6'(3',4'[2'H]-dihidropiranyl)]-pregn-5-én-3 $\beta$ ,20-diol-3-acetát, L-2-hidroxi-propionsav, *E*-benzaldehyd-*N*-fenil-imin, *E*-2-hidroxi-benzaldehyd-*N*-fenil-imin, *E*-benzaldehyd-*N*-2-hidroxi-fenil-imin, *E*-2-hidroxi-benzaldehyd-*N*-2-hidroxi-fenil-imin,
- (ii) a modellek szintéziséhez használt fontosabb anyagok: fenilecetsav, trietil-amin, benzaldehyd, 2-hidroxi-benzaldehyd, furán-2-karbaldehyd, 2,2,2-trifluoracetofenon, metil-klorid, anilin, 2-hidroxi-anilin, dimetil-szulfoxid,
- (iii) csak számítási kémiai módszerekkel vizsgált modellvegyületek: *Z*-2-fenil-3(2'-furil)propénsav és metilésztere, *E*- és *Z*-2-(X'-piridil)-3-fenilpropénsavak és metilésztereik [X = 2, 3 vagy 4], *E*- és *Z*-2-fenil-3(X'-piridil)propénsavak és metilésztereik [X = 2, 3 vagy 4], *E*-2-fenil-3(3'-furil)propénsav és metilésztere, *Z*-2-fenil-3(X'-furil)propénsav és metilésztere [X = 2 vagy 3], *E*- és *Z*-2(X'-furil)-3-fenilpropénsav [X = 2 vagy 3], *E*- és *Z*-2-fenil-3(5'-pirimidil)propénsav, kinolin-2-il-amin, indol-2-il-amin, piridin-2-il-amin, 2-aminopirrol, hipoxantin, adenin, guanin, citozin, timin.

(b) A vendég–gazda kompozitok vendéganyagai

szervetlen vegyületek: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,

szerves vegyületek: L-tirozin, L-hisztidin, L-aszpartámsav, imidazol, dietilén-triamin, trisz(2-aminoetil)amin, etanol, izopropil-alkohol.

A vegyületek mindegyike kereskedelmi termék volt.

(c) A vendég–gazda kompozitok gazdaanyagai

montmorillonit (kereskedelmi termék), szilikagél (kereskedelmi termék), AIMCM-41 molekulaszita (szintetizált).

(d) Modellvegyületek

- (i)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (kataláz tesztreakció),
- (ii) L-metionin, riboflavin, nitroblue tetrazolium, foszfát puffer (Beauchamp-Fridovich tesztreakció).

5.1.2. A szerkezetmeghatározáshoz/jellemzéshez felhasznált kísérleti és számítási kémiai módszerek

- (a) Műszeres módszerek: termogravimetria (integrális és differenciális üzemmódban), hőmérsékletprogramozott redukció, (por-)röntgendiffrakció, transzmissziós és fotoakusztikus infravörös, Raman, UV-Vis,  $^1\text{H}$  és  $^{13}\text{C}$  NMR (folyadékfázisú),  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (szilárdfázisú), atomabszorpció, EPR spektroszkópiák, BET felületmérés, kapilláris gázkromatográfia (GC), GC-MS módszer, EI-MS és E(lectron)S(pray)I(onisation)-MS.
- (b) Számítási kémia módszer: a Hyperchem és a Gaussian programcsomagban implementált szemiempirikus kvantumkémiai és *ab initio* kódok.
- (c) A C(ambridge)S(tructural)D(atabase) adatbázis.

5.1.3. Reakciók, a reakciók követésének módja, reaktorok

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlásának vizsgálatához (kataláz tesztreakció) jólkevert üstreaktort, a S(uper)O(xide)D(ismutase)-aktivitás teszteléséhez (Beauchamp-Fridovich tesztreakció) sztatikus fotoreaktort használtunk. A reakciókat UV-Vis spektroszkópiával követtük.

*5.2. Elsődleges kötőerőkkel összetartott rendszerek készítése, jellemzése és néhány felhasználási lehetősége*

5.2.1. Felhasznált anyagok

(a) Réteges szerkezetű anyagok

Munkánkhoz többfajta, kation- vagy anioncserélő tulajdonságú rétegvegyületet használtunk, amelyek egy része természetes eredetű, másik része általunk szintetizált anyag volt:

- (i) kationcserélő rétegszilikátok: montmorillonit (természetes eredetű), hektorit

(szinte-tikus), K10 montmorillonit (szintetikus),

- (ii) anioncserélő réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxide – LDH): Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al és Zn-Cr LDH-k (mind szintetikus).

(b) Heteropolisavak

Kétféle, kereskedelmi forgalomban vásárolt heteropolisav szerkezeti és katalitikus sajátosságait vizsgáltuk:  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ,  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ .

(c) Molekulaszíták

Munkánk során többfajta, különféle Si/Al arányú, többféleképpen ioncserélt molekulaszítát használtunk fel. Az alapzeolitokat vásároltuk, az MCM-41 és az MCM-48 molekulaszítákat magunk készítettük. A folyadék-, illetve szilárdfázisú ioncserét is mi végeztük.

- (i) zeolitok: ZSM-5 (NaZSM-5, HZSM-5, CuZSM-5 [mind folyadék-, mind szilárdfázisú ioncserével nyert]), Y-FAU (LiY-FAU, NaY-FAU, KY-FAU, RbY-FAU, CsY-FAU, HY-FAU), MOR (NaM-MOR, H,NaM-MOR),
- (ii) zeolitszerű anyagok: MCM-41 (SiMCM-41, AlMCM-41, BMCM-41), AlMCM-48.

(d) Egyéb nagyfelületű anyagok

- (i) szilikagél, klórpropilezett szilikagél, aminopropilezett szilikagél
- (ii) alumínium-oxid

(e) Gyanta: klórozott polisztirol gyanta (kereskedelmi termék).

(f) Módosítók

Ioncseréhez szerves vegyületek kationos, illetve anionos formáját, egyszerű szerves kationokat, egyszerű szerves sók, illetve sókeverékek ellenőrzött körülmények közötti hidrolízisével keletkező összetett kationokat, vagy komplex anionokat, illetve izopolisav-anionokat használtunk:

- (i) szerves vegyületek: L-tirozin (kationos és anionos formában is), L-fenilalanin (kationos és anionos formában is), Na-tereftalát, Na-dodecil-szulfát,
- (ii) szerves sók:  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,
- (iii) sókeverékek:  $AlCl_3 + FeCl_2$ ,  $AlCl_3 + CrCl_3$ ,
- (iv) NaOH-oldat és szilikagél,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $Na_4H_2W_{12}O_{40}$ .

(g) A szol-gél szintézishez (molekulaszíták, szilikaszerkezetek) felhasznált anyagok: tetraetil-ortoszilikát (TEOS), etilén-glikol, etanol, TRITON X-114 nemionos tenzid, DL-borkősav. Mindegyik vegyület kereskedelmi termék volt.



## (g) Modellvegyületek

- (i) gyűrűs vegyületek: ciklopropán, metiloxirán, etiloxirán, viniloxirán, *cis*- és *transz*-2,3-dimetiloxirán, 2,2-dimetiloxirán, 1,2,3,4-diepoxybután (2,2'-bioxirán),
- (ii) olefin: but-1-én,
- (iii) alkoholok: 1-fenilpropán-1-ol, propán-2-ol, bután-1,4-diol, bután-2,3-diol, 2,3-dimetilbután-2,3-diol,
- (iv) aminosavak: glicin, L-alanin, L-hisztidin, L-lizin, L-metionin, L-triptofán, L-tirozin, L-fenilalanin és BOC- (*t*-butoxikarbonil) és metilészter-védett származékaik,
- (v)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- (vi)  $\text{CO}_2$ .

### 5.2.2. A szerkezetmeghatározáshoz/jellemzéshez felhasznált kísérleti és számítási kémiai módszerek

(a) Műszeres módszerek: termogravimetria, (integrális és differenciális üzemmódban), hőmérsékletprogramozott redukció, (por-)röntgendiffrakció, transzmissziós és fotoakusztikus infravörös (a közép- [mindkettő] és a távoli [transzmissziós] hullámhossztartományban), Raman, UV-Vis,  $^{57}\text{Fe}$  és  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer,  $^{27}\text{Al}$  és  $^{95}\text{Mo}$  NMR (folyadékfázisú),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  és  $^{119}\text{Sn}$  MAS NMR (szilárdfázisú), EPR spektroszkópiák, pásztázó elektronmikroszkópia, BET felületmérés, szén-dioxid hőmérsékletprogramozott deszorpciója, piridinadszorpció követése infravörös spektroszkópiával, gázkromatográfia, GC-MS módszer.

(b) Számítási kémia módszer: a Hyperchem programcsomag implementált molekuláris mechanikai és szemiempirikus kvantumkémiai kódok.

### 5.2.3. Reakciók, a reakciók követésének módja, reaktorok

A molekulák reaktivitását, az átalakulások szelektivitását különféle gyűrűfelnyílási (gyűrűs vegyületek), izomerizációs (but-1-én), átrendeződési (diolok), illetve oxidációs reakciókban (alkoholok) tanulmányoztuk.

Vizsgálatainkhoz sztatikus recirkulációs reaktort (gáz–szilárd határfelületi reakciók), jólkevert üstreaktort (folyadék–szilárd határfelületi reakciók) vagy impulzus mikroreaktort

(gőz-, illetve gáz–szilárd határfelületi reakciók) alkalmaztunk. A reakciókat gázkromatográfiásan követtük, a deutériumeloszlást GC–MS módszerrel határoztuk meg.

## 6. Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények jegyzéke\*

- D1 **Pálinkó, I.\***, Kukovecz, Á., Török, B., Körtvélyesi, T.:  
On the mechanism of a modified Perkin condensation leading to  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers - experiments and molecular modeling,  
*Monatsh. Chem.* **131**, 1097 (2000).
- D2 Török, B., **Pálinkó, I.\***, Tasi, Gy., Nyerges, L., Bogár, F.:  
Gas chromatographic-mass spectrometric determination of  $\alpha$ -phenyl cinnamic acid isomers; Practical and theoretical aspects,  
*J. Chromatogr. A* **668**, 353 (1994).
- D3 **Pálinkó, I.\***, Horváth, Gy., Török, B.:  
Rearrangement reactions on EI ionization of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid trimethylsilyl esters; Practical and theoretical aspects,  
*J. Mass Spect.* **31**, 823 (1996).
- D4 **Pálinkó, I.\***, Burrichter, A., Rasul, G., Török, B., Prakash, G.K.S., Olah, G.A.\*:  
Protonation and ring closure of stereoisomeric  $\alpha$ -substituted cinnamic acids in super-acidic media studied by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and computations,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 379 (1998).
- D5 **Pálinkó, I.\***, Török, B., Rózsa-Tarjányi, M., Kiss, J.T., Tasi, Gy.:  
Hydrogen bonding interactions of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid isomers in the liquid phase studied by IR and NMR spectroscopies and computational methods,  
*J. Mol. Struct.* **348**, 57 (1995).
- D6 **Pálinkó, I.\***, Kiss, J.T.:  
Local and long-range ordering of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers – a mid and far FT-IR spectroscopic investigation,  
*Mikrochim. Acta [Suppl.]* **14**, 253 (1997).
- D7 **Pálinkó, I.\***, Katona, T., Trowbridge, L.:  
Polymorphic transitions in crystalline *E*- and *Z*- $\alpha$ -phenylcinnamic acids followed by differential scanning calorimetry,  
*J. Therm. Anal.* **53**, 317 (1998).
- D8 **Pálinkó, I.\***:  
H-bonding interactions in the crystalline phase structures of cinnamic acid derivatives,  
*Acta Cryst. B* **55**, 216 (1999).

---

\* levelező szerző

- D9 Felföldi, K., Sutyinszky, M., Nagy, N., **Pálinkó, I.\***:  
Synthesis of *E*- and *Z*-*o*-methoxy-substituted 2,3-diphenyl propenoic acids and its methyl esters,  
*Synth. Commun.* **30**, 1543 (2000).
- D10 Boros, L., Felföldi, K., **Pálinkó, I.\***:  
Preparation of new 2,3-diphenylpropenoic acid esters – good yields even for the more hindered *Z* isomers,  
*Molecules* **9**, 256 (2004).
- D11 Kiss, J.T., Felföldi, K., Hannus, I., **Pálinkó, I.\***:  
Hydrogen bonded networks of methoxy-substituted  $\alpha$ -phenylcinnamic acids studied by spectroscopic and computational methods,  
*J. Mol. Struct.* **565–566**, 463 (2001).
- D12 Kiss, J.T., Felföldi, K., Körtvélyesi, T., **Pálinkó, I.\***:  
Hydrogen bonding interactions in  $\alpha$ -substituted cinnamic acid ester derivatives studied by FT-IR spectroscopy and calculations,  
*Vibr. Spect.* **22**, 63 (2000).
- D13 Kiss, J.T., Felföldi, K., Paksi, Z., **Pálinkó, I.\***:  
Structure-forming properties of 3-furylpropenoic acid derivatives in solution and in the solid state,  
*J. Mol. Struct.* **651–653**, 253 (2003).
- D14 **Pálinkó, I.\***, Körtvélyesi, T.:  
Structural motifs in  $\alpha$ -pyridyl- and  $\alpha$ -furylcinnamic acid assemblies – a molecular modeling study,  
*Int. J. Quantum Chem.* **84**, 269 (2001).
- D15 Forgo, P., Felföldi, K., **Pálinkó, I.\***:  
Conformations of *E*-2-phenyl-3(2'-furyl)propenoic acid and its methyl ester in various solvents – an NMR study,  
*J. Mol. Struct.* **744–747**, 273 (2005).
- D16 **Pálinkó, I.\***:  
Conformations of stereoisomer furyl- and/or phenyl-substituted propenoic acid methyl esters – a computational study,  
*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **715**, 143 (2005).
- D17 Jójárt, B., **Pálinkó, I.\***:  
Hydrogen bonding networks in *E*- or *Z*-2-(3'-pyridyl)-3-phenylpropenoic ( $\alpha$ -pyridyl-cinnamic) acid assemblies - a molecular modeling study,  
*J. Mol. Model.* **7**, 408 (2001).

- D18 Csehi, J., **Pálinkó, I.\***:  
Hydrogen bonding interactions in *E*- or *Z*-2-phenyl-3-(X'-pyridyl)propenoic acid (X = 2, 3 or 4) assemblies – a molecular modeling study,  
*J. Mol. Model.* **10**, 151 (2004).
- D19 Balogh, Zs., **Pálinkó, I.\***:  
Building dendrimer-like structures from  $\alpha$ -phenyl pyrimidylcinnamic acid – a molecular modeling approach  
*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **623**, 11 (2003).
- D20 **Pálinkó, I.\***:  
Conformations of 2-phenyl-3-pyridylpropenoic acid ( $\alpha$ -phenyl pyridylcinnamic acid) dimers – a computational study,  
*Int. Elect. J. Mol. Des.* **4**, 537 (2005).
- D21 Cserényi, Sz., Felföldi, K., Forgo, P., **Pálinkó, I.\***:  
Preparation of 3-substituted and 2,3-disubstituted-4,4,4-trifluoro-2-butenic acids – Perkin condensation of activated aromatic ketones,  
*J. Fluorine Chem.* **127**, 850 (2006).
- D22 Kiss, J.T., Felföldi, K., **Pálinkó, I.\***:  
Changes in the aggregation patterns of *Z*-2,3-diphenylpropenoic acid and its methyl ester on substituting the olefinic hydrogen with CF<sub>3</sub> group – an FT-IR study,  
*J. Mol. Struct.* **744-747**, 207 (2005).
- D23 Aakeröy, C.B., Evans, T.A., Seddon, K.R., **Pálinkó, I.**:  
The C-H...Cl hydrogen bond: does it exist?  
*New J. Chem.* **23**, 145 (1999).
- D24 Kukovecz, Á., Kiss, J.T., **Pálinkó, I.\***:  
Multimerization of *Z*- $\alpha$ -phenylcinnamic acid in solution: analysis via deconvoluted FT-IR spectra,  
*J. Mol. Struct.* **408/409**, 325 (1997).
- D25 Kukovecz, Á., **Pálinkó, I.\***:  
Calculated vs. measured IR characteristics of  $\alpha$ -phenylcinnamic acid stereoisomers – structural consequences,  
*J. Mol. Struct.* **482/483**, 463 (1999).
- D26 Fekete, Z.A., Körtvélyesi, T., Andor, J., **Pálinkó, I.\***:  
L-2-hydroxypropionic acid in aqueous solution – a vibrational spectroscopic and computational study,  
*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **666/667**, 159 (2003).

- D27 Magyar, A., Szendi, Zs., Kiss, J.T., **Pálinkó, I.\***:  
Intra- and intermolecular hydrogen bondings in steroids – a combined experimental and theoretical study,  
*J. Mol. Struct. THEOCHEM* **666/667**, 163 (2003).
- D28 Berkesi, O., Körtvélyesi, T., Hetényi Cs., Németh, T., **Pálinkó, I.\***:  
Hydrogen bonding interactions of benzyldene type Schiff bases studied by vibrational spectroscopic and computational methods,  
*PCCP* **5**, 2009 (2003).
- D29 Fenyő, R., Tímár, Z., **Pálinkó, I.**, Penke, B.\*:  
The triplex forming ability of nonnatural nucleobases – a computational approach,  
*J. Mol. Struct., THEOCHEM* **496**, 101 (2000).
- D30 Paragi, G.\*, **Pálinkó, I.**, Van Alsenoy, C., Gyémánt, I.K., Penke, B., Tímár, Z.:  
*Ab initio* studies on the H-bonding of hypoxanthine and DNA bases,  
*New. J. Chem.* **26**, 1503 (2002).
- D31 Kiricsi, I., **Pálinkó, I.\***, Tasi, Gy., Hannus, I.:  
Incorporation of  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  into the interlayer spacings of montmorillonite,  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **244**, 149 (1994).
- D32 Hannus, I., **Pálinkó, I.\***, Lázár, K., B.Nagy, J., Kiricsi, I.:  
The chemical state of Sn in Sn-montmorillonite; A multinuclear MAS NMR and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopic study,  
*J. Mol. Struct.* **349**, 179 (1995).
- D33 Hernadi, K.\*, **Pálinkó, I.**, Bóka, M., Kiricsi, I.:  
Decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by Fe imidazole or Fe histidine complexes immobilised in porous matrices,  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **74**, 195 (2001).
- D34 Hernadi, K.\* **Pálinkó, I.**, Böngyik, E., Kiricsi, I.:  
Biomimetic oxygen transfer by Co and Cu complexes immobilized in porous matrices,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, 366; CD-ROM edition 27P10 (2001).
- D35 Jakab, I.N., Hernadi K., Méhn, D., Kollár, T., **Pálinkó, I.\***:  
Anchoring copper–amino acid complexes on silica or in montmorillonite – an FT-IR study,  
*J. Mol. Struct.* **651-653**, 109 (2003).
- D36 Szilágyi, I., Labádi, I., Hernadi, K., **Pálinkó, I.\***, Kiss, T.:  
Synthesis and IR spectroscopic characterisation of immobilised superoxide dismutase (SOD) mimicking complexes,  
*J. Mol. Struct.* **744-747**, 495 (2005).

- D37 Szilágyi, I., Labádi, I., Hernadi, K., **Pálinkó, I.\***, Fekete, I., Korecz, L., Rockenbauer, A., Kiss, T.:  
Superoxid dismutase activity of a Cu-Zn complex – bare and immobilised,  
*New J. Chem.* **29**, 740 (2005).
- D38 **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I., Hannus, I.:  
Characterization of pillared layer clays,  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **64**, 317 (1998).
- D39 Kollár, T., Kónya, Z., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Intercalation of various oxide species in-between Laponite layers studied by spectroscopic methods,  
*J. Mol. Struct.* **563/564**, 417 (2001).
- D40 B.Nagy, J., Bertrand, J.-C., **Pálinkó, I.**, Kiricsi, I.\*:  
On the feasibility of iron and chromium substitution for aluminium in the  $Al_{13}$ -Keggin ion,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2269 (1995).
- D41 **Pálinkó, I.**, Molnár, Á., B.Nagy, J., Lázár, K., Valyon, J., Kiricsi, I.\*:  
Mixed metal pillared layer clays and their pillaring precursors,  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1591 (1997).
- D42 Béres, A., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I., Mizukami, F.:  
Characterization and catalytic activity of Ni-Al and Zn-Cr mixed oxides obtained from layered double hydroxides,  
*Solid State Ionics* **141/142**, 259 (2001).
- D43 Béres A., **Pálinkó, I.**, Kiricsi, I.\*, B.Nagy, J., Kiyozumi, Y., Mizukami, F.:  
Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization,  
*Appl. Catal., A* **182**, 237 (1999).
- D44 Török, B., **Pálinkó, I.\***, Molnár, Á., Rózsa-Tarjáni, M.:  
Multinuclear MAS NMR characterization of heteropoly acids and their interaction with 2,3-butanediol,  
*J. Mol. Struct.* **482/483**, 329 (1999).
- D45 Török, B., Molnár, Á.\*, Balogh, N., Kiricsi, I., **Pálinkó, I.**, Horváth, I.L.:  
Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redoxi transformation of  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  in electrophilic reactions,  
*Appl. Catal., A* **158**, L17 (1997).

- D46 Török, B., Török, M., Rózsa-Tarjáni, M., **Pálinkó, I.**, Horváth, L.I., Kiricsi, I., Molnár, Á.\*:  
Interactions between solvent molecules and the reduced or unreduced forms of silicomolybdic acid studied by ESR and NMR spectroscopies and molecular modelling,  
*Inorg. Chim. Acta* **298**, 77 (2000).
- D47 Fudala, Á., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic composite materials using the amphoteric property of amino acids: amino acid-intercalated layered double hydroxide and montmorillonite,  
*Inorg. Chem.* **38**, 4653 (1999).
- D48 Kollár, T., **Pálinkó, I.\***, Kónya, Z., Kiricsi, I.:  
Intercalating amino acid guests into montmorillonite host,  
*J. Mol. Struct.* **651-653**, 335 (2003).
- D49 Kollár, T., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Effect of heat treatment on amino acid intercalated in montmorillonite,  
*J. Therm. Anal. Cal.* **79**, 533 (2005).
- D50 Szilágyi, I., Labádi, I., Hernadi, K., Kiss, T., **Pálinkó, I.\***:  
Montmorillonite intercalated Cu(II)-histidine complex – synthesis, characterisation and superoxide dismutase activity,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **158**, 1011 (2005).
- D51 Hernadi, K.\*, Méhn, D. Labádi, I., **Pálinkó, I.**, Bál Gy., Sitkei, E. and Kiricsi, I.:  
Modeling superoxide dismutase: Immobilising a Cu-Zn complex in porous matrices and activity testing in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **142**, 85 (2002).
- D52 **Pálinkó, I.\***, Török, B., Prakash, G.K.S., Olah, G.A.:  
Surface characterization of variously treated Nafion-H, Nafion-H supported on silica and Nafion-H silica nanocomposite catalysts by infrared microscopy,  
*Appl. Catal., A* **174**, 147 (1998).
- D53 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Gömöry, Á., Kiricsi, I.:  
Ring-opening, dimerization and oligomerization reactions of methyloxirane on solid acid and base catalysts,  
*J. Mol. Catal. A* **208**, 307 (2004).
- D54 Kukovecz, Á.\*, Kónya, Z., **Pálinkó, I.**, Mönster, D., Reschetilowski, W., Kiricsi, I.:  
Surface fractal properties of morphologically different sol-gel derived silicates,  
*Chem. Mater.* **13**, 345 (2001).



- D55 Tasi, Gy.\*, Hannus, I., Kiricsi, I., **Pálinkó, I.**:  
Adsorption-induced Fermi resonance among the vibrations of intermediates formed on Brønsted acidic zeolites. Spectroscopic and theoretical characterization, *J. Mol. Struct.* **351**, 1 (1995).
- D56 Hannus, I.\*, **Pálinkó, I.**, Tasi, Gy., Béres, A., Kiricsi, I.:  
Characteristics of alkali-exchanged Y zeolites, montmorillonite and Al-pillared montmorillonite, studied by physical and chemical methods, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **69**, 1429 (1996).
- D57 Hannus, I.\*, **Pálinkó, I.**, Kiricsi, I.:  
Fourier transform mid and far IR and  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR analysis of framework vibrations and distribution of cations in alkali-exchanged Y type zeolites, *Mikrochim. Acta [Suppl.]* **14**, 701 (1997).
- D58 Tamási, A., Niesz, K., **Pálinkó, I.\***, Guczi, L., Kiricsi, I.:  
Modifying the acidic properties of PtZSM-5 and PtY zeolites by appropriately varying reduction methods, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **142**, 1801 (2002).
- D59 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Ring-opening and dimerization reactions of methyl- and dimethyloxiranes on HZSM-5 and CuZSM-5 zeolites, *J. Catal.* **188**, 385 (1999).
- D60 Fási, A., Gömöry, Á., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Isomerization and dimerization reactions of methyloxirane over various types of zeolite and zeotype, *J. Catal.* **200**, 340 (2001).
- D61 Fási, A., **Pálinkó, I.**, Kiricsi, I.\*:  
Ring-opening reactions of ethyl- and vinyloxirane on HZSM-5 and CuZSM-5 catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **130**, 839 (2000).
- D62 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Transformations of ethyl- or vinyloxirane over mesoporous aluminosilicates – a comparative study, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **158**, 1303 (2005).
- D63 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
The ring transformations of 1,2,3,4-diepoxybutane (2,2'-bioxirane) catalysed by various aluminosilicates, *Catal. Lett.* **101**, 105 (2005).

- D64 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Gömöry, Á., Kiricsi, I.:  
Transformation pathways of 2,2-dimethyloxirane on aluminosilicates: the effects of catalyst structure and reaction conditions,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **154**, 2711 (2004).
- D65 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Gömöry, Á., Kiricsi, I.:  
Ring opening reactions of methyloxirane over DZSM-5 and DAlMCM-41 zeolites – A mechanistic study,  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, 233; CD-ROM edition 23P15 (2001).
- D66 Fási, A., Gömöry, Á., **Pálinkó, I.\***, Kiricsi, I.:  
Cyclodimerisation and cyclotrimerisation during the ring-opening reactions of ethylene sulfide (thiirane) over acidic molecular sieves and alumina,  
*Catal. Lett.* **76**, 95 (2001).
- D67 Fási, A., **Pálinkó, I.\***, Gömöry, Á., Kiricsi, I.:  
The ring opening and oligomerisation reactions of an epoxide and an episulfide on aluminosilicates in the liquid phase,  
*Cent. Eur. J. Chem.* **3**, 230 (2005).
- D68 Jakab, N.I., Hernadi, K., Kiss, J.T., **Pálinkó, I.\***:  
Covalent grafting of copper–amino acid complexes onto chloropropylated silica gel – an FT-IR study,  
*J. Mol. Struct.* **744-747**, 487 (2005).
- D69 Berkesi, O., Szabó, T., Korbély, B., Hernadi, K., **Pálinkó, I.\***:  
Covalent grafting of Cu(II)-histidine complexes on polystyrene resin studied by photoacoustic infrared spectroscopy,  
*ForumAcusticum 2005*, Budapest (Hungary) pp. 1459-1463, 2005.

## 7. Irodalomjegyzék

1. Bartók, M., Pálinkó, I., Molnár, Á.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 953 (1987).
2. Molnár, Á., Pálinkó, I., Bartók, M.: *J. Catal.* **114**, 478 (1988).
3. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.: *Catal. Lett.* **1**, 127 (1988).
4. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **48**, 729 (1989).
5. Pálinkó, I., Molnár, Á., Kiss, J.T., Bartók, M.: *J. Catal.* **121**, 396 (1990).
6. Notheisz, F., Pálinkó, I., Bartók, M.: *Catal. Lett.* **5**, 229 (1990).
7. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.: *J. Mol. Catal.* **63**, 43 (1990).
8. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.: *J. Mol. Catal.* **68**, 237 (1991).
9. Pálinkó, I., Notheisz, F., Kiss, J.T., Bartók, M.: *J. Mol. Catal.* **77**, 313 (1992).
10. Pálinkó, I.: *Ciklopropánhomológok átalakulásai fémkatalizátorokon*, Kandidátusi értekezés, Szeged, 1989.
11. Aakeröy, C.B., Seddon, K.R.: *Chem. Soc. Rev.* **22**, 397 (1993).
12. Steiner, T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 49 (2002).
13. Desiraju, G.R.: *Acc. Chem. Res.* **35**, 565 (2002).
14. Akorta, I., Rozas, I., Elguero, J.: *Chem. Soc. Rev.* **27**, 163 (1998).
15. Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T., Resnati, G.: *Acc. Chem. Res.* **38**, 386 (2005).
16. Minkin, V.I., Minyaev, R.M.: *Chem. Rev.* **101**, 1247 (2001).
17. Atkins, P.W.: *Quanta: A Handbook of Concepts*, Oxford University Press, 1991, p. 187.
18. Desiraju, G.R.: *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, 1989, Ch. 2, p. 27) és Ch. 4, p. 85.
19. Pauling, L.: *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals – An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 2nd edn., Oxford University Press, 1940.
20. Pimentel, G.C., McCellan, A.L.: *The Hydrogen Bond*, Freeman, 1960.
21. Bernstein, J., Etter, M.C., Leiserowitz, L.: *Structure Correlation* (Bürgi, H.B., Dunitz, J.B., eds.), VCH, 1994, Ch. 11, p. 431.
22. Nishio, M., Hirota, M., Umezawa, Y.: *The CH/ $\pi$  Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, Inc., 1998.
23. Sutor, D.J.: *Nature* **68**, 195 (1962).
24. Sutor, D.J.: *J. Chem. Soc.* 1105 (1963).
25. Taylor, R., Kennard, O.: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5063 (1982).
26. Berkovich-Yellin, Z., Leiserowitz, L.: *Acta Cryst B* **40**, 159 (1984).
27. Sarma, J.A.R.P., Desiraju, G.R.: *Acc. Chem. Res.* **19**, 222 (1986).
28. Desiraju, G.R.: *Acc. Chem. Res.* **24**, 290 (1991).
29. Desiraju, G.R.: *Acc. Chem. Res.* **29**, 441 (1996).
30. Steiner, T.: *Chem. Commun.* 727 (1997).
31. Novoa, J.J., Rovira, M.C., Rovira, C., Veciana, J., Tarrés J.: *Adv. Mater.* **7**, 233 (1995).
32. Iwaoka, M., Tomoda, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4463 (1994).
33. Thalladi, V.R., Weiss, H.-C., Bläser, D., Boese, R., Nangia, A., Desiraju, G.R.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8702 (1998).
34. Reichenbacher, K., Süß, H.I., Hulliger, J.: *Chem. Soc. Rev.* **34**, 22 (2005).

35. Grabowski, S.J.: *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 18 (2004).
36. Cotton, F.A., Luck, R.L.: *Inorg. Chem.* **28**, 3210 (1989).
37. Bondi, A.: *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
38. Steiner, T., Desiraju, G.R.: *Chem. Commun.* 891 (1998).
39. Cotton, F.A., Daniels, L.M., Jordan, G.T., Murillo, C.A.: *Chem. Commun.* 1673 (1997).
40. Mascal, M.: *Chem. Commun.* 303 (1998).
41. Desiraju, G.R.: *Chem. Commun.* 2995 (2005).
42. Steiner, T., Kanters, J.A., Kroon, J.: *Chem. Commun.* 1277 (1996).
43. Allen, F.H., Kennard, O., Taylor, R.: *Acc. Chem. Res.* **16**, 146 (1983).
44. Allen, F.H., Motherwell, W.D.S.: *Acta Cryst. B* **58**, 407 (2002).
45. Davey, R.J.: *Chem. Commun.* 1463 (2003).
46. Taylor, R., Kennard, O.: *Acc. Chem. Res.* **17**, 320 (1984).
47. Brammer, L., Bruton, E.A., Sherwood, P.: *Cryst. Growth & Des.* **1**, 277 (2001).
48. Thallapally, P.K., Nangia, A.: *CrystEngComm* **27**, 1 (2001).
49. Nangia, A.: *CrystEngComm* **17**, 1 (2002).
50. van den Berg, J.-A., Seddon, K.R.: *Cryst. Growth & Des.* **3**, 643 (2003).
51. Braga, D., Maini, L., Polito, M., Grepioni, F.: *Struct. & Bond.* **111**, 1 (2004).
52. Steiner, T., Wilson, C.C., Majerz, I.: *Chem. Commun.* 123 (2000).
53. Steiner, T.: *J. Phys. Chem. A* **104**, 433 (2000).
54. Kovács, A., Szabó, A., Hargittai, I.: *Acc. Chem. Res.* **35**, 887 (2002).
55. Zheng, G., Wang, L., Hu, J., Zhang, X., Shen, L., Ye, C., Webb, G.A.: *Magn. Res. Chem.* **35**, 606 (1997).
56. Potrzebowski, M.J., Grossmann, G., Ganicz, K., Olejniczak, S., Ciesielski, G., Koziol, A.E., Warzycka, I., Bujacz, G., Haeberlen, U., Schmitt, H.: *Chem. Eur. J.* **8**, 2691 (2002).
57. Zhao, X., Sudmeier, J.L., Bachovchin, W.W., Levitt, M.H.: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11097 (2001).
58. Brown, S.P., Zhu, X.X., Saalwächter, K., Spiess, H.W.: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4275 (2001).
59. Schulz-Dobrick, M., Metzroth, T., Spiess, H.W., Gauss, J., Schnell, I.: *ChemPhysChem* **6**, 315 (2005).
60. Hansen, P.E., Bolvig, S.: *Magn. Res. Chem.* **35**, 520 (1997).
61. Desseyn, H.O., Perlepes, S.P., Clou, K., Blaton, N., van der Veken, B.J., Dommisse, R., Hansen, P.E.: *J. Phys. Chem. A* **108**, 5175 (2004).
62. Nakabayashi, T., Kosugi, K., Nishi, N.: *J. Phys. Chem. A* **103**, 8595 (1999).
63. Rozenberg, M., Jung, C., Shoham, G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1533 (2003).
64. Lee, K.M., Chang, H.-C., Jiang, J.-C., Chen, J.C.C., Kao, H.-E., Lin, S.H., Lin, I.J.B.: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12358 (2003).
65. Zhang, J., Tsuji, H., Noda, I., Ozaki, Y.: *J. Phys. Chem. B* **108**, 11514 (2004).
66. Caminati, W., Moreschini, P., Rossi, I., Favero, P.G.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11144 (1998).
67. Caminati, W., Melandri, S., Rossi, I., Favero, P.G.: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10098 (1999).

68. Wozniak, K., He, H., Klinowski, J., Jones, W., Barr, T.L.: *J. Phys. Chem.* **99**, 14667 (1995).
69. Pecul, M., Rizzo, A., Leszczynski, J.: *J. Phys. Chem. A* **106**, 11008 (2002).
70. Kovács, A., Hargittai, I.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **455**, 229 (1998).
71. Hobza, P.: *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **100**, 3 (2004).
72. Hadzi, D., Koller, J.: *Theoretical Treatment of Hydrogen Bonding* (Hadzi, D., ed.), John Wiley & Sons Ltd, 1997, Ch. 5 p. 95.
73. Hajnal, Z., Keserű, Gy.M., Simon, K.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **463**, 169 (1999).
74. Knight, W., Hill, W., Lodmell, J.S.: *Comput. Biol. Chem.* **29**, 163 (2005).
75. Hobza, P., Havlas, Z.: *Chem. Rev.* **100**, 4253 (2000).
76. Ruscisnska-Roszak, D., Lozynski, M., Mack, H.-G., Korn, M.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **342**, 33 (1995).
77. Dannenberg, J.J.: *J. Mol. Struct.* **401**, 279 (1997).
78. Banerjee, D., Chandra, A.K., Banerjee, M., Baghchi, S.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **343**, 167 (1995).
79. Jurema, M.W., Shields, G.C.: *J. Comp. Chem.* **14**, 89 (1993).
80. Morpurgo, S., Bossa, M., Morpurgo, G.O.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **429**, 71 (1998).
81. Fieser, L.F., Fieser, M.: *Experiments in Organic Chemistry*, Heath and Co., 1955, p. 182.
82. Newkome, G.R., Moorfield, C.N., Vögtle, F.: *Dendritic molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, 1996.
83. Leiserowitz, L.: *Acta Cryst. B* **32**, 775 (1976).
84. McMurry, J.: *Organic Chemistry*, Brooks/Coole, 2000, p. 818.
85. Watson, J.D., Crick, F.H.C.: *Nature* **171**, 737 (1953).
86. Hoogsteen, K.: *Acta Cryst.* **12**, 822 (1959).
87. Cubero, E., Abrescia, N.G.A., Subirana, J.A., Luque, J., Orozco, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14603 (2003).
88. Sivakova, S., Rowan, S.J.: *Chem. Soc. Rev.* **34**, 9 (2005).
89. Escaja, N., Gelpí, J.L., Orozco, M., Rico, M., Pedroso, E., González, C.: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5654 (2003).
90. Balkus, K.J., Gabrielov, A.G.: *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **21**, 159 (1995).
91. Iamamoto, Y., Ciuffi, K.J., Sacco, H.C., Iwamoto, L.S., Nascimento, O.R. Prado, C.M.C.: *J. Mol. Catal. A* **116**, 405 (1997).
92. Stephanie E. Sen, S.E., Sarah M. Smith, S.M., and Katherine A. Sullivan, K.A.: *Tetrahedron* **55**, 12657 (1999).
93. Piacham, T., Ayudhya, C.I.N., Prachayasittikul, V., Bülow, L., Ye, L.: *Chem. Commun.* 1254 (2003).
94. Akgöl, S., Kacar, Y., Özkara, S., Yavuz, H., Denizli, A., Arica, M.Y.: *J. Mol. Catal. B* **15**, 197 (2001).
95. Azevedo, A.M., Prazeres, D.M.F., Cabral J.M.S., Fonseca, L.P.: *J. Mol. Catal. B* 2001, **15**, 147.
96. Bautista, F.M., Campelo, J.M., Garcia, A., Jurado, A., Luna, D., Marinas. J.M., Romero, A.A.: *J. Mol. Catal. B* **11**, 567 (2001).

97. Domínguez, I., Fornés, V., Sa, M.J.: *J. Catal.* **228**, 92 (2004).
98. Joseph, T., Hartmann, M., Ernst, S., Halligudi S.B.: *J. Mol. Catal. A* **207**, 131 (2004).
99. *Current Organic Chemistry* (Molnár, Á., ed.) (2006).
100. Burch, R.: *Catal. Today* **2**, 185 (1987).
101. Figueras, F.: *Catal. Rev.* **30**, 457 (1988).
102. Schoonheydt, R.A.: *Introduction to Zeolite Science and Practice (Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 58)* (van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., eds.), Elsevier, 1991, Ch. 6, p. 201.
103. Thomas, J.M., Theocharis, C.R.: *Catalysis with Clays and Their Pillared Variants in Perspectives in Catalysis* (Thomas, J.M., Zamaraev, K.I., eds.), Blackwell Scientific Publications, 1992, p. 465.
104. *Expanded Clays and Other Microporous Solids* (Occelli, M.L., Robson, H.E., eds.), van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
105. Gil, A., Gandía, L.M.: *Catal. Rev.* **42**, 145 (2000).
106. *Pillared Layered Structures: Current Trends and Applications* (Mitchell, I.V., ed.), Elsevier Applied Science, 1990.
107. de Roy, A., Forano, C., El Malki, K., Besse, J.-P.: *Expanded Clays and Other Microporous Solids* (Occelli, M.L., Robson, H.E., eds.), van Nostrand Reinhold, 1992, Ch. 7, p. 108.
108. Vaccari, A.: *Catal. Today* **41**, 53 (1998).
109. de Roy, A.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 173 (1998).
110. Patzkó, Á., Kun, R., Hornok, V., Dékány, I., Engelhardt, T., Schall, N.: *Colloids and Surfaces A* **265**, 64 (2005); Kun, R., Balázs, M., Dékány, I.: *Colloids and Surfaces A* **265**, 155 (2005).
111. Lagaly, G., Dékány, I.: *Adv. Coll. Int. Sci.* **114-115**, 189 (2005).
112. Nemeecz, E.: *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, 1973.
113. Szabó, L.P., Lippai, E.H., Hadik, P., Nagy, E., Mizukami, F., Shimizu, S., Kiricsi, I., Bodnár, J.: *Hung. J. Ind. Chem.* **26**, 147 (1998).
114. Wei, M., Yuan, Q., Evans, D.G., Wang, Z., Duan, X.: *J. Mater. Chem.* **15**, 1197 (2005).
115. Keggin, J.F.: *Nature* **131**, 908 (1933).
116. Johansson, G., Lundgren, G., Sillén, L.G., Söderquist, R.: *Acta Chem. Scand.* **14**, 769 (1960); Johansson, G.: *Acta Chem. Scand.* **14**, 771 (1960).
117. Parker, W.O., Millini, R., Jr., Kiricsi, I.: *Inorg. Chem.* **36**, 571 (1997).
118. Tossell, J.A.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2549 (2001).
119. Vaughan, D.E.W.: *U.S. Patent 4,666,877* (1987).
120. Cotton, F.A., Wilkinson, G.A.: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn, Wiley, 1988, p. 680.
121. Bradley, S.M., Kydd, R.A., Fyfe, C.A.: *Inorg. Chem.* **31**, 1181 (1992).
122. Michot, L.J., Montarges-Pelletier, E., Lartiges, B.S., de la Caillerie, J.B.D., Briois, V.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6048 (2000).
123. Casey, W.H., Phillips, B.L.: *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 705 (2001).
124. Lee, A.P., Phillips, B.L., Olmstead, M.M., Casey, W.H.: *Inorg. Chem.* **40**, 4485 (2001).
125. Szostak, R., Ingram, C.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94**, 13 (1995).

126. Corma, A., Fairness, V., Martín-Aranda, R.M., Frey, F.: *J. Catal.* **134**, 58 (1992).
127. Roelofs, J.C.A., Lensveld, D.J., van Dillen, A.J., de Jong, K.P.: *J. Catal.* **203**, 184 (2001).
128. Reichle, W.T.: *J. Catal.* **94**, 547 (1985).
129. Reichle, W.T.: *CHEMTECH* 58 (1986).
130. Okuhara, T., Mizuno, N., Misono, M.: *Adv. Catal.* **41**, 113 (1996).
131. Kozhevnikov, I.V.: *Chem. Rev.* **98**, 171 (1998).
132. Mizuno, N., Misono, M.: *Chem. Rev.* **98**, 199 (1998).
133. Török, B., Molnár, Á.: *C.R. Acad. Sci. Paris, tI, Série II c* 381 (1998).
134. Misono, M.: *Chem. Commun.* 1141 (2001).
135. Pope, M.T.: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, 1983.
136. B.Nagy, J., Bodart, P., Hannus, I., Kiricsi, I.: *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Decagen Ltd., 1998.
137. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, (*Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 137*), 2nd edn (van Bekkum, H., Jacobs, P.A., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., eds.), Elsevier, 2001.
138. *Advanced Zeolite Science and Applications* (*Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 85*) (Jansen, J.C., Stöcker, M., Karge, H.G., Weitkamp, J., eds.), Elsevier, 1994.
139. Chen, Y., Degnan, T.F.Jr., Smith, C.M.: *Molecular Transport and Reaction in Zeolites - Design and Application of Shape Selective Catalysts*, VCH Publishers, 1994.
140. Sun, Q., Harmer, M.A., Farneth, W.E.: *Chem. Commun.* 1201 (1996).
141. Harmer, M.A., Farneth, W.E., Sun, Q.: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7708 (1996).
142. Hannus, I., Béres, A., B.Nagy, J., Halász, J., Kiricsi, I.: *J. Mol. Struct.* **410**, 43 (1997); Béres, A., Hannus, I., Kiricsi, I.: *J. Therm. Anal.* **46**, 1301 (1996); *J. Therm. Anal.* **47**, 419 (1996).
143. Gallezot, P.: *Molecular Sieves: Preparation of Metal Clusters in Zeolites* (Karge, H.G., Weitkamp, J., eds.), Springer-Verlag, 2002, Vol. 3, p. 270.
144. Hannus, I., Halász, J.: *J. Jap. Petr. Inst.* (nyomdában).
145. March, J.: *Advanced Organic Chemistry*, 4th edn, Wiley, 1992, Chs 11, 12, 15-18.
146. Tanabe, K., Hölderich, W.F.: *Appl. Catal. A* **181**, 399 (1999).
147. Sayari, A., Liu, P., Kruk, M., Jaromic, M.: *Chem. Mater.* **9**, 2499 (1997).
148. Zhao, X.S., Lu, G.Q., Hu, X.: *Chem. Commun.* 1391 (1999).
149. Hu, X., Qiao, S., Zhao, X.S., Lu, G.Q.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 862 (2001).
150. Zhao, X., Lu, G.Q., Millar, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2075 (1996).
151. Brinker, C.J., Scherer, G.W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
152. Sommer, J., Hachoumy, M., Garin, F., Barthmouf, D.: *J. A. Chem. Soc.* **116**, 5491 (1994).
153. Sommer, J., Habermacher, D., Jost, R., Sassi, A.: *Appl. Catal., A* **181**, 257 (1999).
154. Haouas, M., Walspurger, S., Sommer, J.: *J. Catal.* **215**, 122 (2003).
155. Merrifield, R.B.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2149 (1963).
156. McMurry, J.: *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, 2000, Ch. 26, p. 1096.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Az értekezés alapját képező és más egyéb közleményekhez vezető munka során sokmindenkivel dolgoztam együtt, és mindenkitől rengeteget tanultam. A segítségért, tanácsokért és az esetenkénti kritikákért is köszönettel tartozom.

Voltak/vannak olyan kollégáim, akikkel különösen szívesen dolgoztam/dolgozom együtt, akikre hangsúlyozott tisztelettel, nagyrabecsüléssel és szeretettel gondolok. Úgy vélem, hogy egy teljességre törekvő felsorolásnak e fejezetben helye van: Molnár Árpád, Kiricsi Imre, Hannus István, Kiss Tamás, Penke Botond, Hernádi Klára egyetemi tanárok, Tasi Gyula, Körtvélyesi Tamás, Kiss T. János, Felföldi Károly, Kónya Zoltán egyetemi docensek, Christer B. Aakeroy, Török Béla associate professor-ok (Kansas State University, University of Massachusetts at Boston), Kukovecz Ákos és Forgó Péter egyetemi adjunktusok, Szilágyi István tudományos munkatárs és Fási András, aki az együttműködés idején tudományos főmunkatárs volt. E sorba tartozik Katona Tamás is (jelenleg vállalati kutatási gazdát), aki tudományos főmunkatársként dolgozott a Szerves Kémiai Tanszéken.

Úgy érzem helyénvaló megköszönnöm az Alkalmazott Kémiai Tanszék egész kollektívájának azt a törődést, szeretetet és segítőkészséget, amellyel átsegítettek pályám egy nehéz szakaszán. Köszönettel tartozom a Szerves Kémiai Tanszék legtöbb dolgozójának kollegialitásukért, és külön azért, hogy sokan közülük megtiszteltek barátsággal.

Az elmúlt évek során néhány alkalommal hosszabb-rövidebb időt külföldön tölthettem. Vendéglátóim közül kettőt szeretnék kiemelni: Oláh György professzort (University of Southern California) és Kenneth R. Seddon (The Queen's University of Belfast) professzort. Mindketten önzetlenül rendelkezésemre bocsájtották a legmodernebb kutatási eszközöket, és saját példájukon keresztül megmutatták azt, hogyan lehet a kémiát, mint tudományt, igazán professzionálisan művelni. Ők és Somorjai Gábor (University of California at Berkeley) emberségből és segítőkészségből is példát mutattak.

Nem szegedi, hazai (Lázár Károly, Valyon József, Gömör Ágnes) és külföldi társszerzőim mindegyikének (B. Nagy János, Fujio Mizukami, G.K.S. Prakash, J. Kiyozumi, J.-C. Bertrand, D. Mönter, W. Reschetilowski, T. Evans) köszönettel tartozom azért, hogy a Szegeden nem hozzáférhető műszerek használatát lehetővé tették, esetenként a méréseket



elvégezték, és a mérési eredmények kiértékelésében segítséget nyújtottak.

Végül, de messze nem utolsósorban, hálás vagyok általános iskolai és gimnáziumi kémiatanáraimnak, Szepes Lajosnak és Fodor Istvánnak, az indíttatásért, Dombi András egyetemi docensnek, első tudományos vezetőmnek, a kutatómunka megszerettetéséért, és első próbálkozásaim figyelemmel kíséréséért. Engedjék meg, hogy e munkát, tanítványi tisztelettel, nekik ajánljam.